

ANNÉE 1966

N° D'ORDRE 386

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François FIGUERAS ROCA

Ingénieur E.S.CIL

Licencié ès-Sciences

Attaché de recherche au CNRS

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE DIFFÉRENTS TYPES D'ADSORPTION PAR DES MÉTHODES DYNAMIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Avril 1966 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
	G. PANNETIER....	} <i>Examineurs</i>
	C. EYRAUD.....	
	Y. TRAMBOUZE...	
	L. de MOURGUES.	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François FIGUERAS ROCA

Ingénieur E.S.C.I.L

Licencié ès-Sciences

Attaché de recherche au CNRS

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE DIFFÉRENTS TYPES D'ADSORPTION PAR DES MÉTHODES DYNAMIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Avril 1966 devant la Commission d'Examen :

MM.	M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
	G. PANNETIER....	} <i>Examineurs</i>
	C. EYRAUD.....	
	Y. TRAMBOUZE...	
	L. de MOURGUES.	

THESIS

THESE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

PAR M. J. J. J.

LE GRADU DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

ET

PROFESSEUR FIGURE 1

FIGURE 2

FIGURE 3

FIGURE 4



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ABSORPTION

D'ABSORPTION PAR DES METHODES D'ANALYSE

DE L'ABSORPTION

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION

RECHERCHES SUR L'ABSORPTION
RECHERCHES SUR L'ABSORPTION
RECHERCHES SUR L'ABSORPTION
RECHERCHES SUR L'ABSORPTION
RECHERCHES SUR L'ABSORPTION

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

MM. JAFFARD
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
DUFAY Jean, Astronomie.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie Biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.

MM. BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.
MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN-ADAD, Chimie.
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.
UZAN, Physique S. P. C. N.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S. P. C. N.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
Mlle. MAITROT, Physique.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématiques.

d'INCAN, Physique.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.
CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C. S. U.
Mlle. GAUTHERON, Chimie Biologique.
DESCOTES, Chimie organique.
ERBEIA, Physique.
Mme ERICSON, Physique générale.
LEMOIGNE, Botanique.

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des Fluides.
PICARD Philippe, Mathématiques.
DEMARCO, Géologie générale.
MICHEL Georges, Biochimie.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique Electricité.
PICARD Claude, Mathématiques.
SCHMITT, Physique M. P. C.
LAURENT, Chimie organique.

ROT, Mathématiques.
BETHOUX, Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS, Mathématiques C.S.U.
GUSAKOW, Physique.
Mlle THOMAS, Chimie minérale.
COLOBERT, Physiologie.
AUBIN, Analyse numérique.
BUCHWALTER, Mathématiques.
BOUZON, Mathématiques C.S.U.
COSNIER, Psychophysiologie.
Mlle. LAMOURE, Biologie végétale.
PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

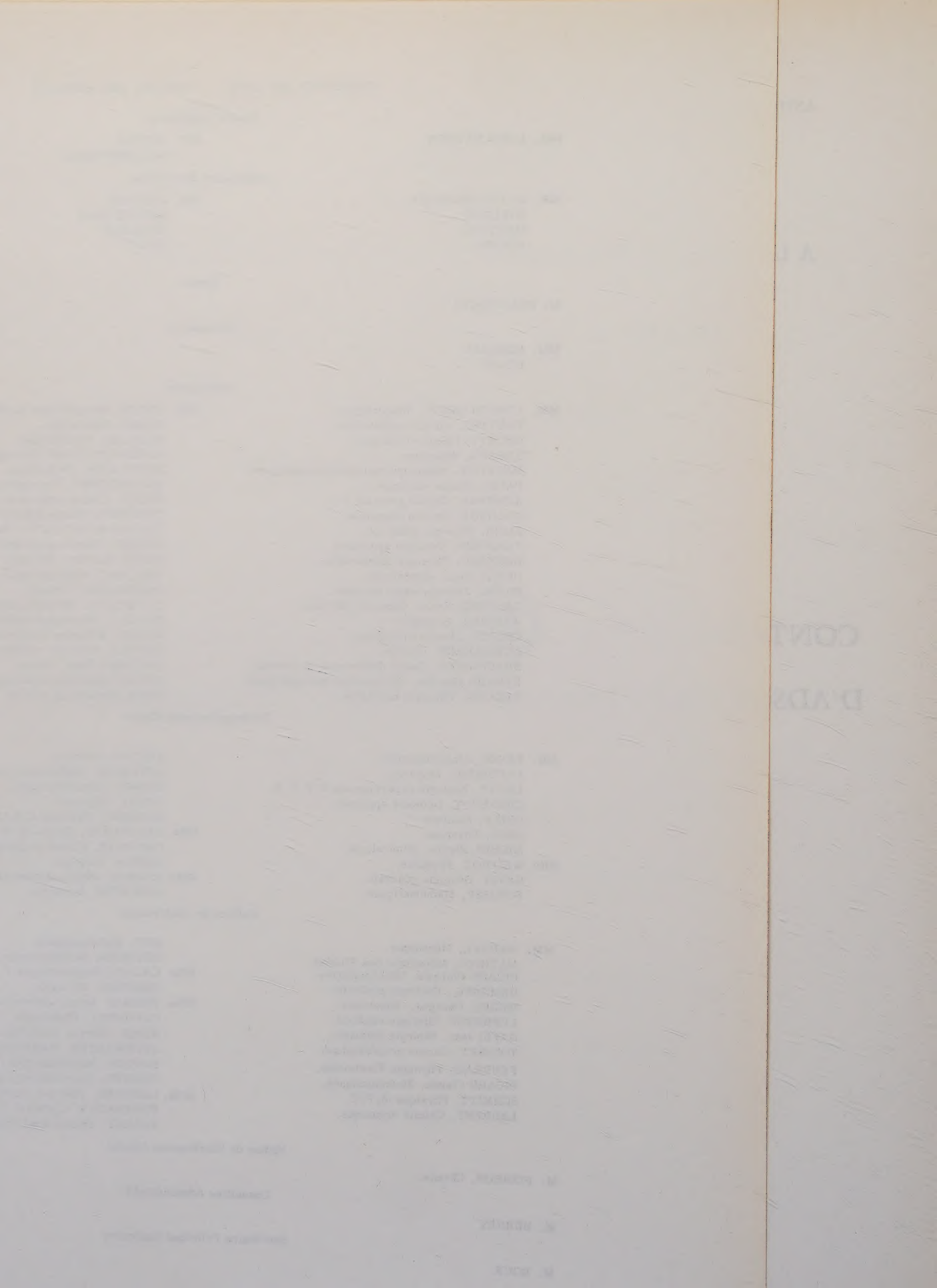
M. PIERRON, Chimie.

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



A M. le Professeur PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

en témoignage de mon profond respect et de ma vive
gratitude.

A Monsieur Y. TRAMBOUZE

Directeur Scientifique au Centre National
de la Recherche Scientifique

en témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A Monsieur L. de MOURGUES

Maître de Recherche au Centre National
de la Recherche Scientifique

en témoignage de ma gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne. Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a manifesté pour nos recherches et les conseils avisés qu'il nous a prodigués.

Que Monsieur De MOURGUES, Maître de Recherches au C.N.R.S., trouve ici l'expression de notre vive gratitude pour la part importante qu'il a prise dans ce travail en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

Nous remercions Messieurs les Professeurs EYRAUD et PANNETIER pour l'honneur qu'il nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

La collaboration entre les différents services de l'Institut de Catalyse a été pour nous un concours précieux. A cet égard nous devons remercier plus particulièrement Monsieur TURLIER, à qui nous devons les mesures magnétiques, Monsieur URBAIN, Chef du Service d'Analyse et Monsieur CHARCOSSET, Chargé de Recherche.

Les discussions que nous avons eues avec Mademoiselle DUBIEN et Monsieur MATHIEU furent pour nous fort constructives.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique, auquel nous témoignons notre vive gratitude en la personne de son Directeur Général, Monsieur JACQUINOT et de Monsieur le Professeur PANNETIER, notre parrain de recherche.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades de laboratoire pour le climat de sympathie qu'ils ont su créer et pour la collaboration dont beaucoup nous ont fait bénéficier.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	15
I - Equation fondamentale.....	16
II - Techniques possibles	17
III - Comparaison des méthodes	18
CHAPITRE I : CATALYSEURS - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	21
I - Catalyseurs.....	21
II - Réactifs	22
III - Appareillage	22
IV - Protocole expérimental	24
V - Exploitation des courbes expérimentales	24
VI - Mesures magnétiques	25
CHAPITRE II : CINETIQUE DE DESORPTION	27
I - Introduction.....	27
II - Interprétation des courbes.....	27
III - Résultats expérimentaux	29
IV - Conclusions.....	31
CHAPITRE III : ADSORPTION D'HYDROCARBURES ET DE DIOXANNE..	33
I - Thermodynamique de l'adsorption.....	33
II - Résultats expérimentaux	36
a) Pentane	37
b) Isooctane	39
c) Dioxanne	41
III - Conclusions.....	44
CHAPITRE IV : ADSORPTION DE L'HYDROGENE	45
I - Résultats et conclusions antérieurs.....	45
II - Résultats relatifs au platine	48
III - Résultats relatifs au nickel.....	50
IV - Conclusions.....	53
CONCLUSIONS-RESUME	55
BIBLIOGRAPHIE	57

INTRODUCTION

L'élaboration de méthodes rapides et sûres pour la mesure des propriétés superficielles des solides et, en premier lieu, de leur capacité d'adsorption, représente un problème important, tant du point de vue théorique que pratique. Jusqu'à présent les méthodes statiques ont prédominé largement ; de mise en oeuvre délicate, elles nécessitent un appareillage relativement complexe et présentent l'inconvénient d'utiliser le catalyseur dans des conditions différentes de celles de son emploi industriel. Une méthode dynamique prometteuse est la mesure des isothermes d'adsorption à l'aide de la chromatographie. Elle découle des travaux de WILSON (1), DE VAULT (2) et GLUCKAUF (3), qui ont étudié théoriquement la relation entre la courbe chromatographique et l'isotherme. WICKE (4), GREGG (5), ROGINSKII (6), CREMER (7), EBERLY (8), SHAY (9), PITKETHLY (10) et KEULEMANS (11) entre autres ont poursuivi ces travaux et perfectionné la technique, lui donnant l'audience dont elle bénéficie à l'heure actuelle.

A l'instar des mesures statiques, cette méthode fournit l'isotherme d'adsorption, qui permet le calcul de :

- a) la chaleur isostérique d'adsorption,
- b) la surface accessible à l'adsorbat,
- c) le nombre de centres actifs dans le cas où le réactif s'adsorbe de façon spécifique.

Il est d'autre part aisé de déterminer chromatographiquement la chaleur d'adsorption à recouvrement nul ; le temps de rétention d'un corps pur donné étant proportionnel à la constante d'équilibre gaz-adsorbat la courbe : $\log(t_r) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ fournit la chaleur d'adsorption sur le solide garnissant la colonne. Ceci n'est rigoureusement vrai que pour une isotherme linéaire ce qui est le cas si le recouvrement est très faible. HABGOOD (12) et GREENE (13) ont récemment développé cette technique. Enfin, le principal avantage d'une méthode dynamique est de pouvoir être utilisée à des températures élevées ; le temps de contact avec le solide étant très faible, les risques de dégradation du réactif sont pratiquement nuls.

La chromatographie en phase gazeuse est généralement utilisée selon trois techniques : analyse frontale, analyse par élution et analyse par déplacement ; seules, les deux premières sont utilisées dans les mesures d'adsorption et nous exposerons brièvement la théorie commune à toutes deux.

I - EQUATION FONDAMENTALE

Elle fut d'abord démontrée par DE VAULT (2) ; considérons un élément dx de section droite, situé à la distance x de l'entrée de la colonne ; soit c la concentration en réactif de la phase gazeuse. Suivons le déplacement de cet élément dans la colonne en supposant l'équilibre d'adsorption-désorption instantané et l'influence de la diffusion négligeable, le bilan des masses du processus chromatographique s'écrit :

$$W \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \alpha \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_x + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_x \quad (1)$$

x étant exprimé en grammes d'adsorbant.

w : débit de gaz vecteur,

α : fraction de volume vide dans le solide,

$q = f(c)$: isotherme d'adsorption de l'adsorbat sur la colonne.

DE VAULT a montré que cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$w \left(\frac{dt}{dx} \right)_c = \alpha + f'(c) \quad (2)$$

L'équation différentielle (2) a pour solution générale :

$$x = S(c) + \frac{wt}{\alpha + f'(c)} \quad (3)$$

$S(c)$ étant une fonction de c définie par les conditions limites ; pour une colonne initialement saturée à la concentration c_0 ces conditions s'écrivent :

$$c = c_0 \quad \text{si} \quad t = 0 \quad \text{pour} \quad x > 0$$

$$c = 0 \quad \text{pour} \quad x = 0 \quad \text{et} \quad t > 0$$

Ceci se traduit par $S(c) = x$ d'après la première condition et $S(c) = 0$ d'après la seconde.

$$\text{D'où la relation } f'(c) = \frac{wt}{x} - \alpha$$

L'isotherme étant $\int_0^c f'(c) dc$ on a $f(c) = \frac{w}{x} \int_0^c t dc - \alpha c$

x représentant la longueur de la colonne.

Le volume mort αc est accessible expérimentalement grâce à un gaz de référence non adsorbé. $\int_0^c t dc$ représente l'aire de la courbe sous le chromatogramme (fig 1) donc $f(c) = \frac{wk}{m} Si$.

Cette formule suppose implicitement que le débit est constant tout au long de la désorption, donc que la pression de réactif est faible ; ceci est d'autre part nécessaire pour que la réponse du détecteur reste linéaire.

Les limites de la méthode ont été définies par GREGG (5). La comparaison des différents types d'isothermes mesurés par chromatographie et gravimétrie indique :

1/ que les effets de diffusion longitudinale sont négligeables si le tassement de la colonne est suffisant,

2/ que l'isotherme calculée est très proche de l'isotherme gravimétrique mais constamment en dessous de celle-ci ; ceci impliquerait que presque toute la surface du solide mais non la totalité, atteint l'équilibre de sorption avec la phase gazeuse.

Cette restriction est naturellement plus marquée avec les adsorbants à pores très fins tels que le charbon actif ; dans ce cas particulier ROGINSKII (6) constate un désaccord entre les deux types de mesures.

En conclusion, la chromatographie permet la mesure correcte des isothermes d'adsorption dans la limite où les solides étudiés ne présentent pas une porosité trop fine.

II - TECHNIQUES POSSIBLES

La mise en oeuvre de cette méthode peut s'effectuer de deux façons :

a) Analyse frontale ou injection continue : dans cette technique la colonne d'adsorbant est saturée par passage continu du réactif jusqu'à la pression donnée p_0 , puis le gaz vecteur pur élue l'adsorbat. La courbe obtenue

permet le calcul de l'isotherme jusqu'à la pression de saturation p_0 ; la constante de réponse du détecteur, que l'on suppose linéaire dans les conditions de l'expérience, est fournie par la hauteur du palier de saturation sur la courbe d'enregistrement (fig. 1 a).

b) Analyse par élution ou injection classique (fig. 1 b)
WICKE (4), CREMER (9), HUBER et KEULEMANS (10) ont étendu à la chromatographie gaz-solide, la théorie antérieurement établie pour la chromatographie liquide-solide. Le calcul pratique est le même que précédemment mais il faut connaître, par un étalonnage préalable, la réponse du détecteur en fonction de la pression partielle de réactif.

III - INTERET DE CHAQUE METHODE

La première présente l'inconvénient majeur d'être plus délicate car elle nécessite l'introduction en continu des réactifs, ce qui n'est pas simple, mais elle a par contre deux avantages :

a) la pression du réactif est connue de façon sûre à la sortie de la colonne et la pression de saturation sert "d'étalon interne" ce qui évite tout étalonnage.

b) une adsorption irréversible éventuelle peut être mise en évidence par la différence entre les quantités adsorbées et désorbées. Il faut pour cela que ces deux valeurs ne soient pas du même ordre de grandeur car leur différence doit être supérieure aux erreurs de mesure (environ 5 %) ; la méthode utilisée est celle de PITKETHLY (11) : une adsorption chimique est souvent indépendante de la pression alors que l'adsorption physique varie beaucoup avec celle-ci ; en diminuant la pression on peut arriver à augmenter l'importance relative de l'adsorption irréversible dans la quantité totale adsorbée. Remarquons que dans cette hypothèse rien n'interdit de calculer l'isotherme de désorption réversible.

La méthode d'analyse par élution est au contraire très simple à utiliser, mais présente deux inconvénients :

a) la pression de la substance adsorbée n'est pas définie avec certitude.

b) la réversibilité parfaite est nécessaire car, s'il se produit une adsorption irréversible, l'isotherme calculée n'a plus de sens.

Supposons par contre qu'une chimisorption rapide puisse avoir lieu : si la vitesse est suffisante pour que toutes les molécules injectées soient adsorbées

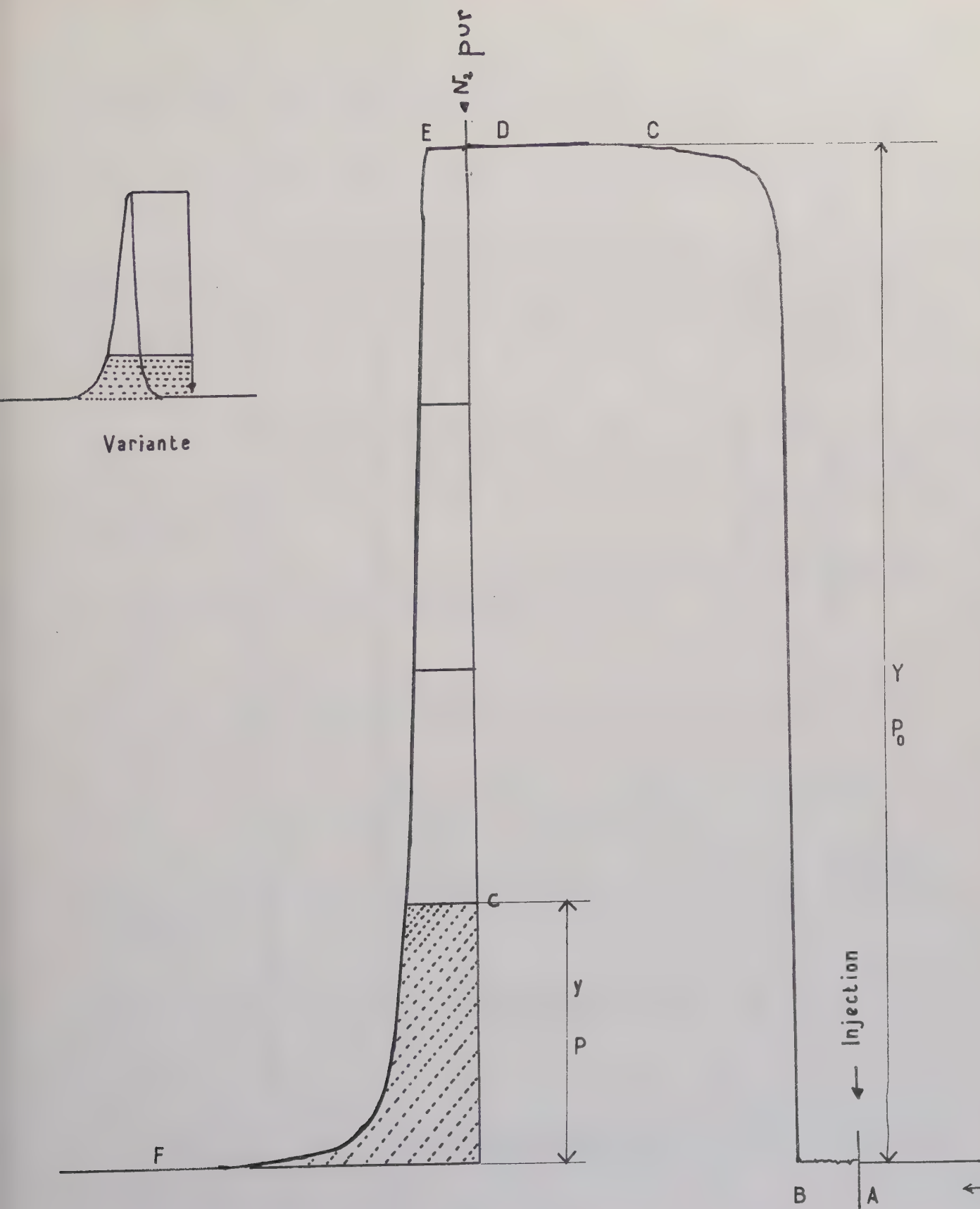


FIGURE 1 : Chromatogrammes obtenus dans la méthode d'analyse frontale et par élution (variante).

3,405g de Ketjen désaluminé à 87 %
+ 0,6% Pt
volume d'injection 0,273 ml

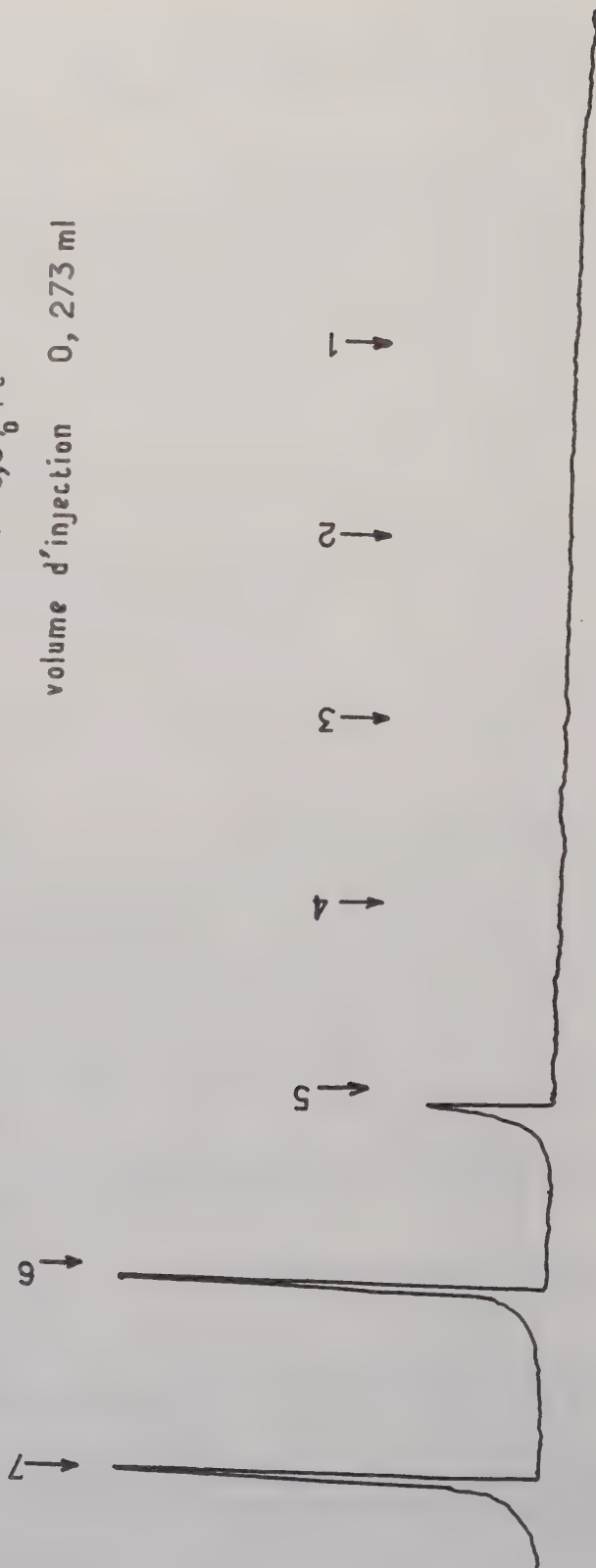


FIGURE 2 : Chromatogramme obtenu dans une étude d'adsorption d'hydrogène sur platine-silice-alumine.

en un temps inférieur au temps de passage du réactif, aucun pic chromatographique ne sera observé, et ceci jusqu'à saturation de la colonne.

La surface étant saturée, le volume injecté est intégralement désorbé, donc le pic obtenu doit avoir une surface constante.

Dans cette méthode, l'adsorption physique est entièrement éliminée par le fait du balayage constant par le gaz vecteur donc seule l'adsorption chimique est détectée. La plus petite quantité adsorbée mesurable est de l'ordre du volume d'injection auquel l'appareil est sensible, c'est-à-dire quelques microlitres ; il est donc possible, en choisissant un volume d'injection très petit, de mettre en évidence de très faibles quantités chimisorbées.

Cette technique a été utilisée pour suivre l'adsorption d'hydrogène sur des catalyseurs bifonctionnels à 200°C (fig. 2) ; l'étalonnage de l'ensemble de mesure est fourni par la hauteur du pic à saturation. La sommation des volumes correspondant aux pics ou fractions de pics disparus, donne le volume adsorbé dans les conditions de l'expérience.

Une telle mesure peut ne pas correspondre à une quantité adsorbée à l'équilibre mais elle fournit une indication comparative.

PLAN

Le présent mémoire comporte, outre l'exposé des méthodes expérimentales, les résultats obtenus dans deux études d'adsorption :

- a) vapeurs organiques sur catalyseurs silice-alumine,
- b) hydrogène sur catalyseurs bifonctionnels.

D'autre part l'exploitation des courbes expérimentales -pression en fonction du temps- nous a conduit à un essai d'explication cinétique des chromatogrammes.

CHAPITRE I

CATALYSEURS - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - CATALYSEURS

Catalyse et adsorption étant intimement liées nous nous sommes efforcés d'utiliser les catalyseurs qui avaient déjà fait l'objet d'études dans notre laboratoire. Ils se divisent en deux groupes : catalyseurs de réactions de craquage et de déshydratation et catalyseurs bifonctionnels.

1/ Silice-alumine pure :

Nous avons étudié deux catalyseurs commerciaux :

a) KETJEN : Silice-alumine à 13 % d'alumine, de surface $450 \text{ m}^2/\text{g}$ et rayon moyen de pore $20 \text{ \AA}$. Ce catalyseur a été utilisé tel quel ; afin d'éviter les fluctuations de poids dues à l'hydrométrie de l'air ambiant, une partie aliquote de catalyseur, dont la pesée est effectuée immédiatement après celle de la colonne, a été calcinée à 1000°C ; la masse d'échantillon est alors ramenée à celle du squelette silice-alumine.

b) HOUDRY M 46 : silice-alumine à 10 % d'alumine, surface spécifique : $250 \text{ m}^2/\text{g}$, rayon moyen de pore $42 \text{ \AA}$. Ce catalyseur se présente sous forme de pastilles cylindriques qui ont été concassées ; les particules de 200-315 microns ont été seules retenues car elles évitent une perte de charge trop forte.

2/ Nickel sur silice-alumine :

Nous avons utilisé les catalyseurs préparés et décrits par PEYRON (14). Ils sont obtenus par imprégnation du support Ketjen par une solution de formiate de nickel. D'après BACHELARD (15) le chauffage du formiate sous azote libère le

nickel métallique avec un rendement de 95 %. Les impuretés du nickel ex-formiate ont été étudiées par FAUCHER (16) : elles consistent en traces d'oxygène, de formiate résiduel, d'azote adsorbé et de méthane.

3/ Platine sur silice-alumine :

Les catalyseurs étudiés ont été préparés et décrits par J. DUBIEN (17). Ces catalyseurs sont préparés en imprégnant le support Ketjen par une solution d'acide chloroplatinique. Le platine est obtenu par réduction dans l'hydrogène à 440°C. Le catalyseur est ensuite désorbé de 16 à 20 heures avant l'expérience ; une température de désorption comprise entre 350°C et 440°C donne de bons résultats.

II - REACTIFS :

1/ L'isooctane a été fourni par la C.F.R. ; il est chromatographiquement pur et a été utilisé tel quel.

2/ Le pentane et le dioxanne sont des réactifs Prolabo.

3/ L'hydrogène U de l'Air Liquide a aussi été utilisé tel quel ; il contient comme impuretés O_2 : 5 ppm et H_2O : 5 ppm.

III - APPAREILLAGE :

La figure 3 représente le schéma de principe de l'appareil. Celui-ci comporte :

1/ Une bouteille de gaz vecteur comprimé (azote ou hydrogène de l'Air Liquide, qualité R ou U) munie d'un détendeur à deux étages. Ce gaz a une teneur en eau théorique maximale de 10 ppm ; celle-ci, souvent plus élevée, varie en cours d'utilisation et peut atteindre plus de 100 ppm ; le gaz vecteur doit être desséché sur un tamis moléculaire Linde 5 A, préalablement désorbé à 400°C ; ceci abaisse la teneur en eau à 2-3 ppm, valeur mesurée avec l'appareil "Hygromite" de Beckmann.

L'azote contient aussi des traces d'oxygène, en théorie moins de 5 ppm, que nous avons renoncé à éliminer par passage sur cuivre à 500°C car, au cours de cette opération, l'eau donne de l'hydrogène, ce qui est évidemment gênant si on étudie l'adsorption de ce même gaz.

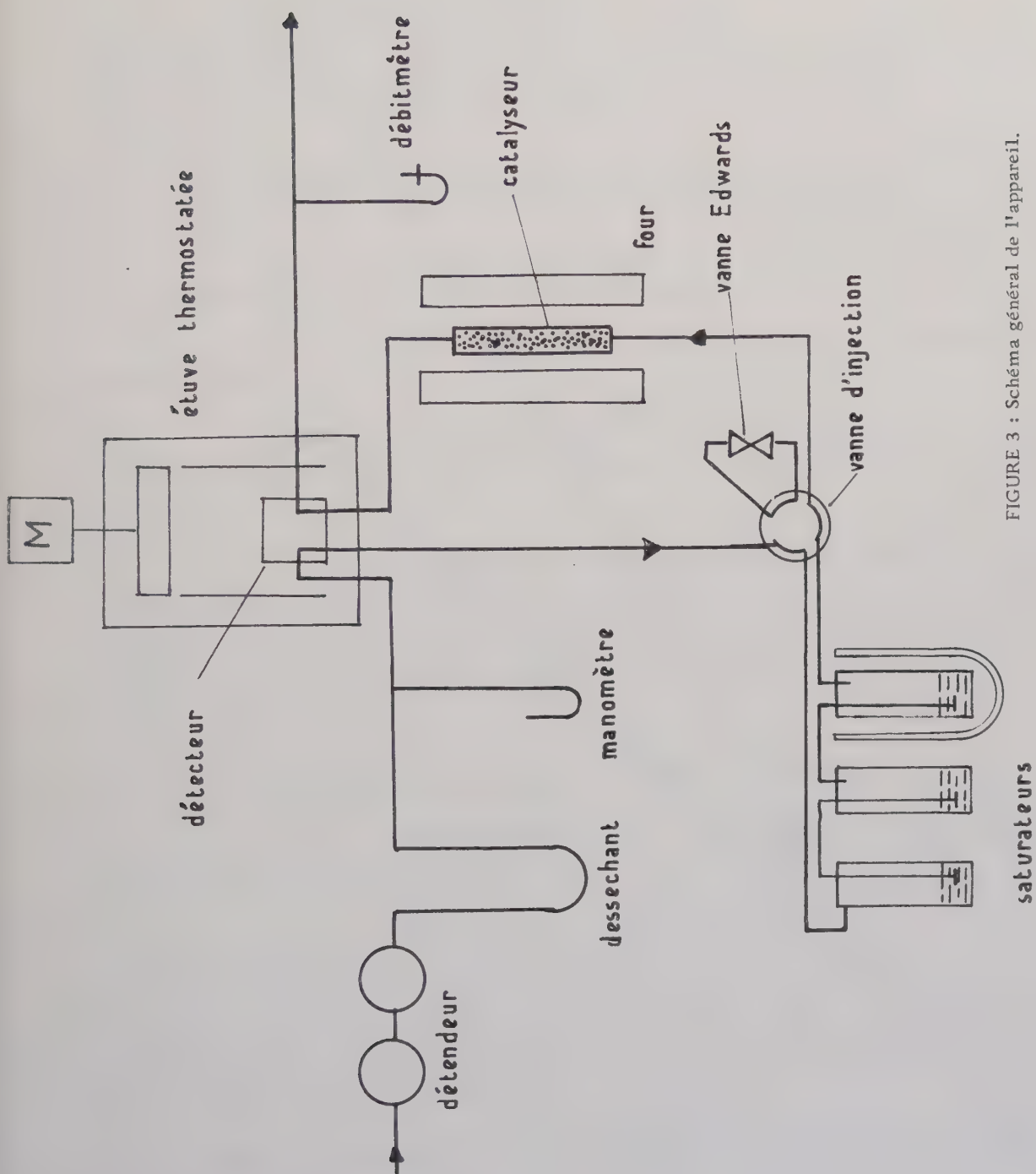


FIGURE 3 : Schéma général de l'appareil.

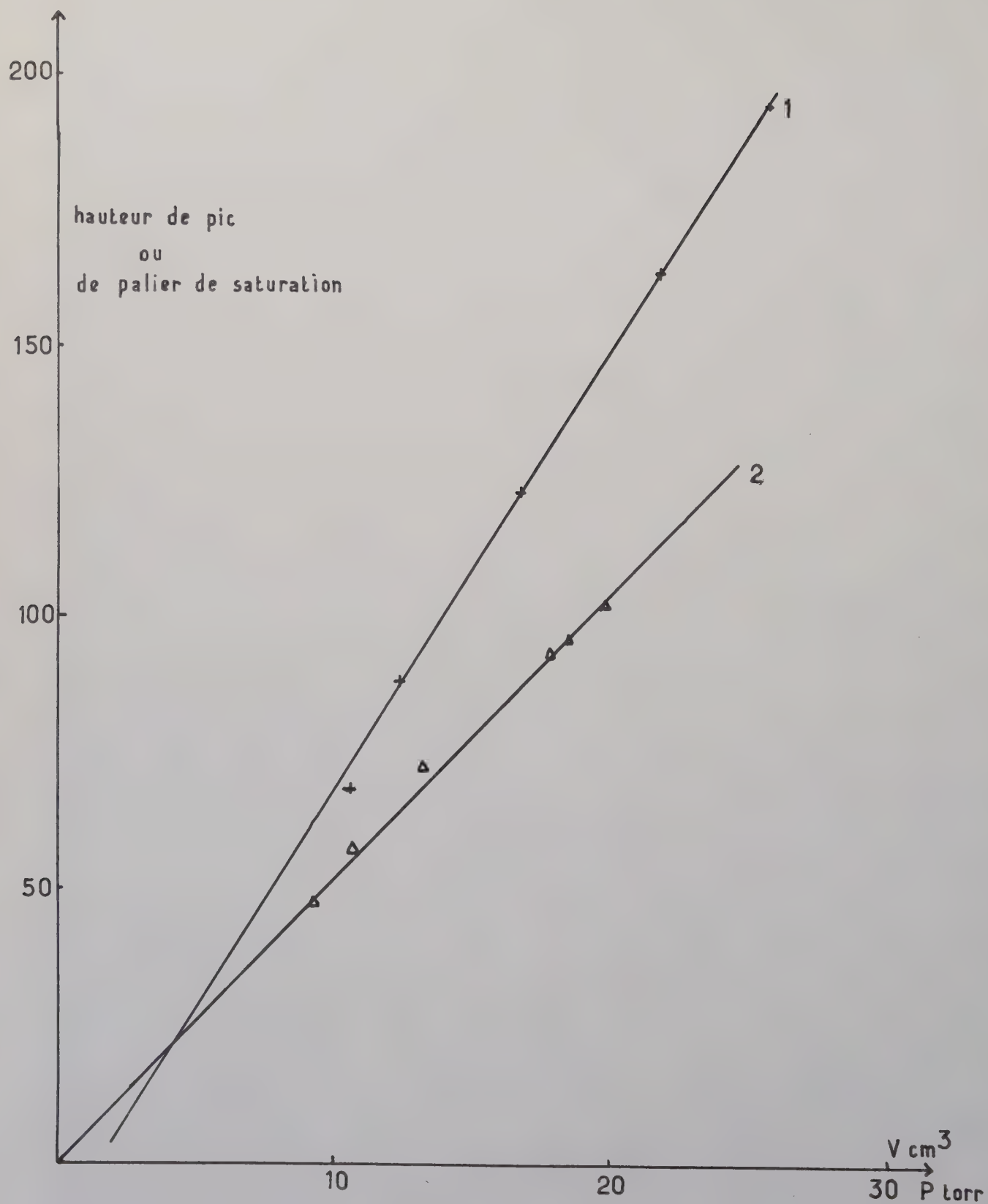


FIGURE 4 : Courbes d'étalonnage pour le dioxanne (1) et l'hydrogène (2).

2/ Une cellule à catharomètre :

Trois appareils ont été utilisés : une cellule Perkin-Elmer à thermistances, une cellule Gow-Mac "Pretzel" à filaments et un appareil "Griffin and Georges" à filaments. La première a été montée dans une étuve thermostatée aux alentours de 35°C ; les cellules à filaments sont dans une enceinte à température ambiante.

La linéarité de la réponse est une hypothèse de base, la vérification en a été faite :

a) par passage continu du gaz vecteur chargé d'une pression partielle constante de vapeur (dioxanne ou cumène),

b) par injection de volumes variables d'hydrogène dans un courant d'azote.

La figure 4 représente les deux courbes obtenues : la réponse de la cellule est linéaire d'une façon très satisfaisante dans l'intervalle de pressions et de volumes étudié.

3/ Un four ADAMEL contenant la colonne ; une chemise d'aluminium assure une zone isotherme sur toute la longueur de la colonne à $\pm 1,5^\circ\text{C}$ à 300°C. La régulation du four est assurée par un ensemble dont l'élément sensible est une thermistance ; un système à relai (sensitact) et un système à thyatron solide ont été utilisés, tous deux ont été décrits par GENIN (18) ; la température du four est stabilisée à mieux de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

4/ Un système d'injection du réactif comprenant :

a) pour les liquides : un sursaturateur à température ambiante suivi d'un condenseur dans la glace fondante.

b) pour les gaz : une bouteille auxiliaire.

Deux types de vannes d'introduction ont été utilisées :

a) celle décrite par HUGUENY (19), construite sur le principe des vannes à gaz Perkin-Elmer. L'étanchéité est assurée par un joint téflon mobile écrasé contre une platine métallique fixe.

b) un ensemble de deux platines de robinets plats "Vestale" à quatre voies : une platine est fixe, l'autre mobile, comporte deux croisillons qui définissent le volume injecté ; ce système a été décrit par PEYRON (14). Ce robinet en verre est relié au reste de l'appareil par trois joints Kovar qui assurent une bonne étanchéité à la vapeur d'eau.

5/ La colonne contenant le catalyseur (fig 5) est un tube d'acier de dimensions variables selon les conditions de travail ; la longueur est de 12 cm et le diamètre est choisi de façon telle que la masse de catalyseur contenu dans la colonne retienne une quantité de réactif suffisante pour limiter les erreurs. Les diamètres varient entre 3 mm et 15 mm et la masse de catalyseur entre 0,3 et 4,5 g.

Les raccords à la sortie de la colonne sont des raccords "Swagelock" en acier inox, brasés sur la colonne et reliés à des tubes d'acier de 3,5 mm de diamètre pour les connections avec le reste de l'appareil. Ce montage assure une étanchéité parfaite à toute température.

IV - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1/ Traitement du catalyseur :

Il est introduit dans la colonne, tassé par vibration, puis traité à la température désirée dans l'atmosphère choisie : azote ou hydrogène. Les métaux sont d'abord réduits puis désorbés une nuit sous azote. La silice-alumine est seulement chauffée une nuit sous hydrogène.

2/ Mesure :

Le four est porté à la température choisie ; quand la ligne de base est stabilisée, le réactif est injecté :

a) pour les hydrocarbures : dans la méthode d'analyse frontale, le réactif passe en continu sur la colonne jusqu'à saturation, c'est-à-dire jusqu'à stabilité du palier supérieur de la courbe. Le réactif est maintenu au moins vingt minutes après l'établissement de cet équilibre. Puis le gaz vecteur pur est rétabli et la désorption enregistrée jusqu'à retour à la ligne de base et nouvel équilibre d'environ trente minutes.

b) pour l'hydrogène : le catalyseur est légèrement tassé par vibration avant la mesure, puis l'hydrogène est introduit en tournant la vanne d'injection, ce qui libère dans le circuit de gaz porteur un volume connu de 0,273 ml de réactif. Les injections ont lieu à intervalles réguliers : 7 mn 30.

V - EXPLOITATION DES COURBES EXPERIMENTALES

1/ Cas de l'analyse frontale :

L'intégration des courbes par la méthode des trapèzes fournit l'iso-

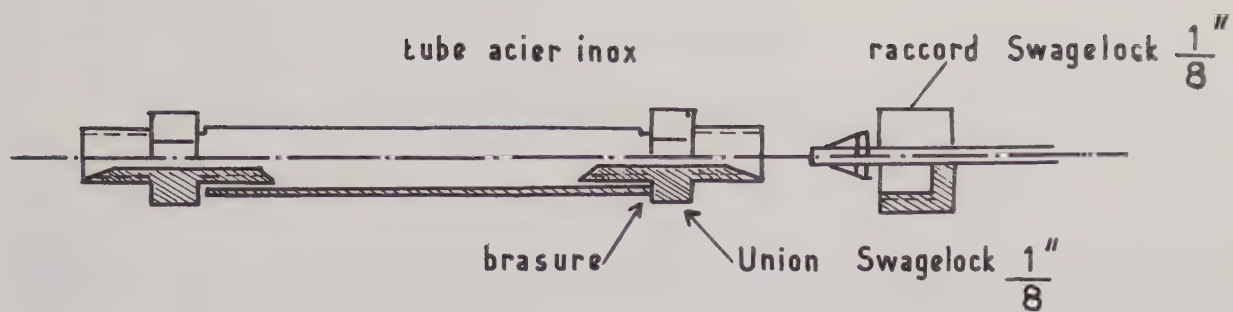


FIGURE 5 : Colonne.

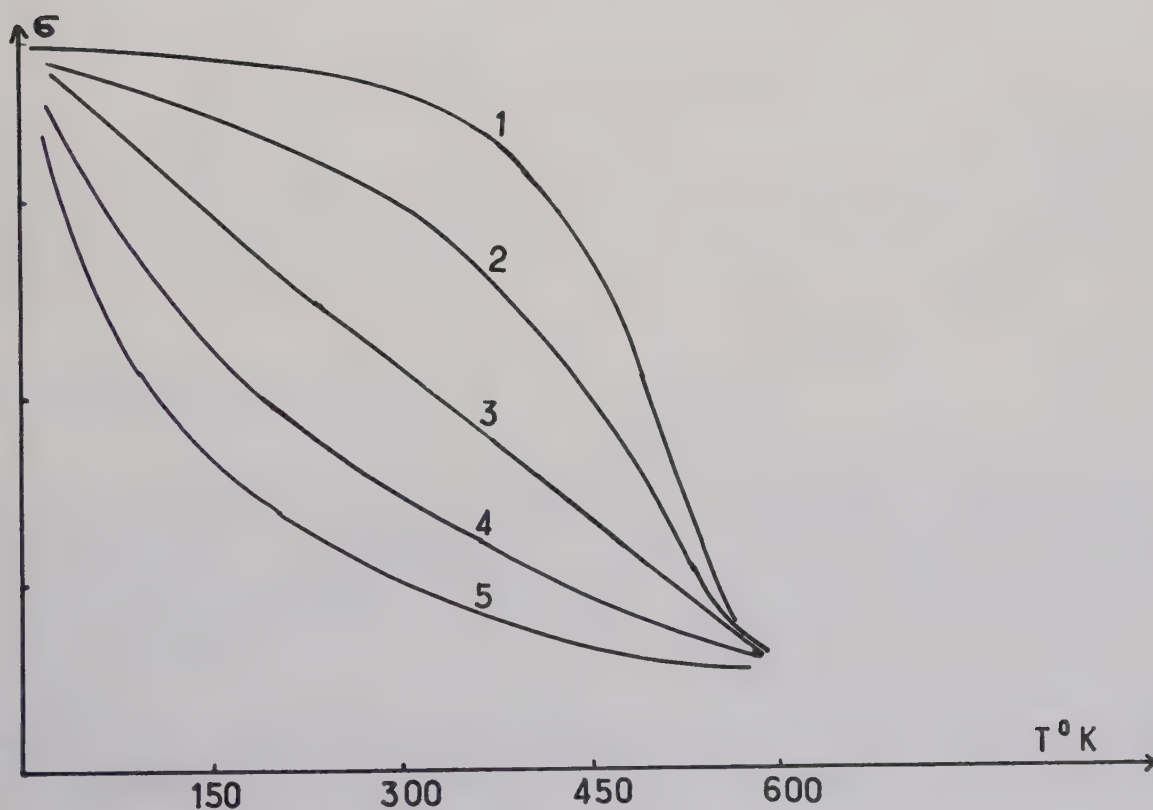


FIGURE 6 : Courbes d'aimantation en fonction de la température pour des tailles de grains décroissantes (1 à 5) selon SELWOOD (Magnetochemistry p. 384).

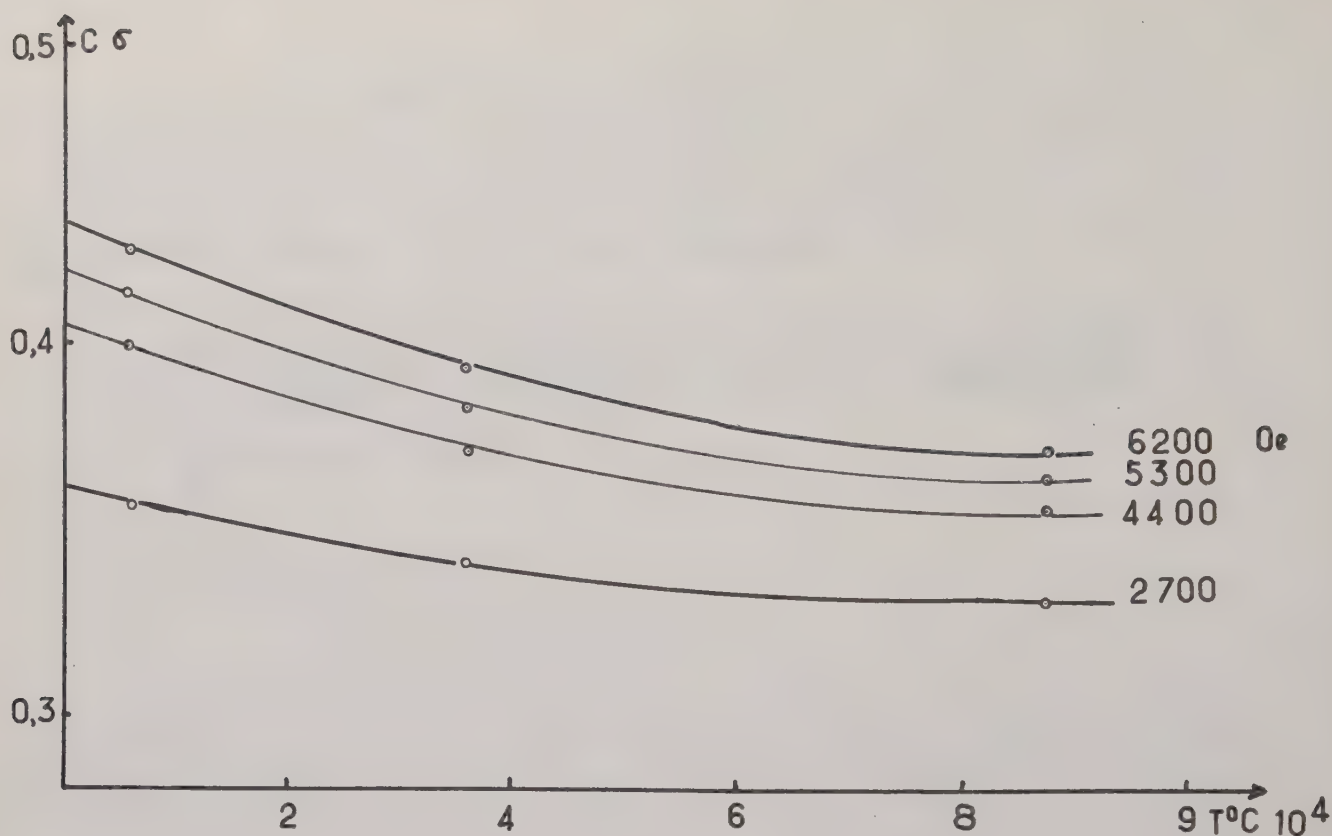


FIGURE 7 : Détermination de $\sigma_{(H, 0)}$

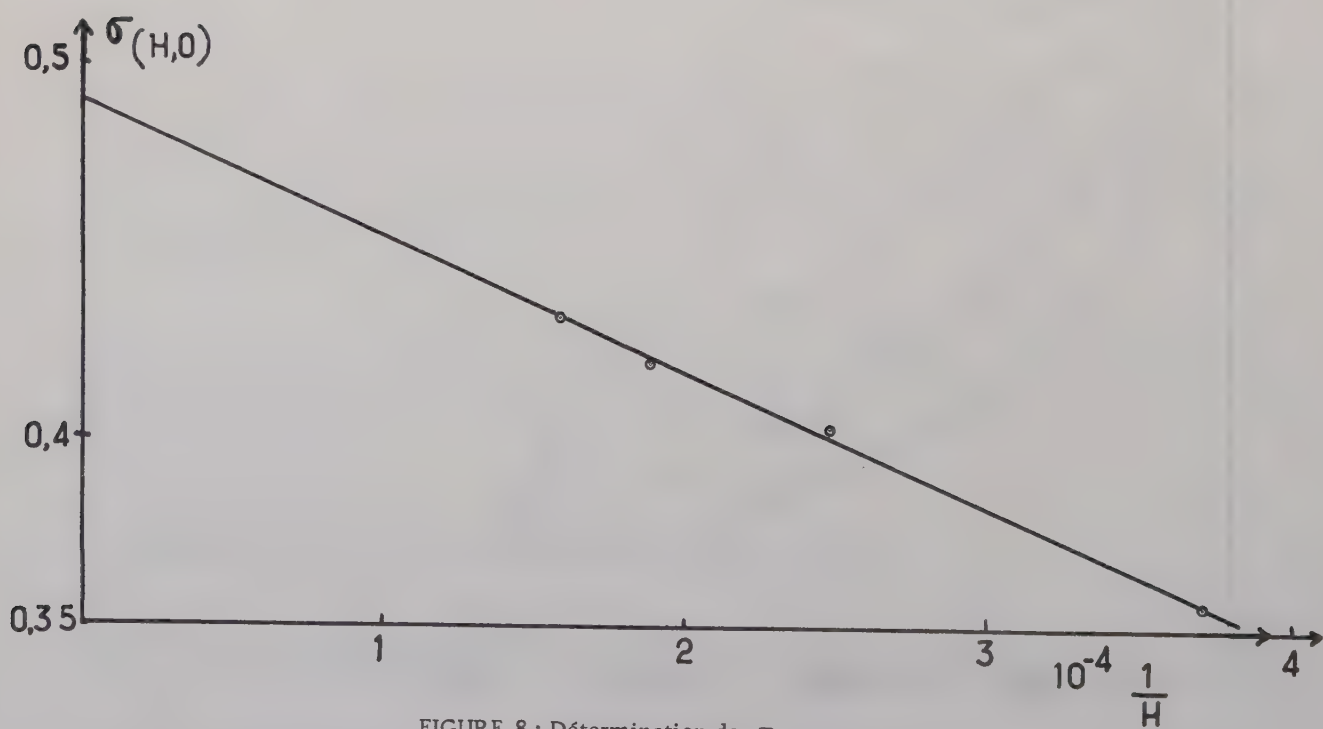


FIGURE 8 : Détermination de $\sigma_{(\infty, 0)}$

therme $V = f(p)$. Le calcul est conduit à l'aide de la formule de base :

$$f(c) = \frac{wk}{m} \text{ Si}$$

k est déterminé d'après la hauteur du palier de saturation.

Le volume adsorbé est ramené aux conditions T.P.N. et la formule finale est :

$$f(p) = \frac{P_o . D . 273 . P_a}{m H . P . v . (273 + T_a) . 760}$$

- m : masse de catalyseur,
- P_o : pression de vapeur saturante utilisée,
- H : hauteur du palier de saturation par rapport à la ligne de base,
- D : débit de gaz vecteur,
- P : pression totale à l'entrée de l'appareil,
- v : vitesse de déroulement de l'enregistreur,
- T_a : température ambiante,
- P_a : pression atmosphérique.

2/ Cas de l'hydrogène :

Les pics d'hydrogène sont généralement assez étroits pour que la proportionnalité des hauteurs soit applicable de façon quantitative. Le calcul est le suivant : la moyenne des dernières injections donne la hauteur du pic à saturation ; sachant que cette hauteur correspond à 0,273 ml d'hydrogène injecté, une règle de trois permet le calcul du volume correspondant à chaque pic disparu, d'où le volume adsorbé.

VI - MESURES MAGNETIQUES

Avec un catalyseur bifonctionnel nickel sur silice-alumine on peut s'attendre à ce que la taille des cristallites métalliques soit faible ; leurs propriétés ne sont plus alors celles du nickel massif ainsi que le montre la figure 6 : l'aimantation est fonction de la taille des grains et de la température. A 0°K cependant les courbes se rejoignent et si l'on désigne par $\sigma_{(H, T)}$ l'aimantation pour un champ H à la température T°K, $\sigma_{(\infty, 0)} = 57,6$ quel que soit l'état de dispersion du nickel.

La méthode expérimentale est celle de FARADAY, décrite par SILVENT (20). On mesure $c\sigma$, c étant la concentration du catalyseur en nickel métal-

lique, pour quatre valeurs du champ : 2 700, 4 400, 5 300 et 6 200 Oersteds et trois températures : 300°K, 250°K et 77°K. La contribution paramagnétique de l'oxyde de nickel est négligée, ce que justifie l'ordre de grandeur des susceptibilités magnétiques. On vérifie d'abord par la courbe $\sigma = f(H)$ que l'aimantation mesurée est proche de la saturation.

Une forme approchée de la loi $\sigma = f(T)$ (21) est :

$$\sigma_{(\infty, T)} = \sigma_{(\infty, 0)} (1 - A \cdot T^2)$$

Une première extrapolation en fonction de la température permet de calculer $\sigma_{(H, 0)}$ (fig 7) ; les valeurs obtenues sont reportées sur un second graphique (fig 8) $\sigma_{(H, 0)} = f\left(\frac{1}{H}\right)$ (22) ; l'intersection de la droite obtenue avec l'axe $O\sigma$ donne $c\sigma_{(\infty, 0)}$ que l'on sait devoir être égal à 57,6 d'où le pourcentage de nickel métallique dans le catalyseur.

CHAPITRE II

CINETIQUE DE DESORPTION

I - INTRODUCTION

Les techniques de chromatographie en phase gazeuse, présentent beaucoup d'analogies avec les réacteurs à courant. Dans ces derniers les réactifs passent sur un catalyseur où ils s'adsorbent, réagissent et se désorbent tels quels ou sous forme de produits. En chromatographie les conditions opératoires sont telles que l'étape intermédiaire de réaction à l'interface n'a pas lieu et il est possible d'obtenir des renseignements sur les étapes extrêmes.

La littérature ne comprend aucune publication, portant sur le développement frontal, s'attachant à la cinétique du phénomène. Les travaux récents d'EBERLY (23) utilisent l'élution ; cet auteur a relié le temps de rétention d'un gaz sur une colonne donnée au temps d'adsorption sur un grain de catalyseur.

II - INTERPRETATION DES COURBES

Les courbes obtenues, qui sont l'enregistrement instantané de la concentration de la substance dans le gaz porteur, sont directement des courbes cinétiques ; elles fournissent la vitesse de l'échange de la substance entre le gaz vecteur et le solide à condition d'admettre une réponse très rapide entre la colonne et le détecteur. Le problème est de déterminer quel est le phénomène dont on mesure la vitesse.

En effet la vitesse de cet échange peut être limitée par le transfert de masse (adsorption-désorption), la diffusion ou le transport de la substance par le porteur lié au débit. Pour essayer d'estimer le rôle de chacun de ces facteurs nous

considérerons la courbe obtenue au cours d'une expérience et nous interpréterons les différentes étapes (fig 1).

A/ Adsorption :

La substance est introduite sous une pression constante P ; si Y est le signal correspondant à cette pression P et y le signal observé, la vitesse de disparition de la vapeur dans le gaz vecteur est $a.(Y - y)$. La courbe comprend trois parties : soit A le début de l'injection, jusqu'en B on observe un palier $y = 0$, la vitesse d'adsorption est supérieure à la vitesse de transport de la substance par le porteur ; de B à C on observe une courbe ascendante plus ou moins rapide et en C un nouveau palier avec $y = Y$. La vitesse d'échange est alors nulle, le solide saturé, c'est l'équilibre.

La courbe BC au cours de laquelle la vitesse est mesurable correspondrait à une étape limitée par la diffusion. Avec une colonne correctement remplie, cette courbe est très raide ce qui indique que la vitesse passe très rapidement d'une valeur importante à une valeur nulle.

En conclusion, l'adsorption est une étape trop rapide pour qu'on puisse mesurer sa vitesse par cette technique. Par contre on peut estimer la diffusion et l'on pourrait sans doute par cette méthode mesurer des vitesses de diffusion dans un corps poreux (24) ou encore estimer si un réacteur catalytique travaille ou non en régime de diffusion.

B/ Désorption :

La pression de la substance dans le gaz porteur est maintenant nulle et la vitesse d'apparition dans le gaz vecteur est $a.y$. La courbe peut se diviser en deux parties, un palier prolongeant le palier de saturation et une courbe descendante asymptotique à la ligne de base.

De D à E, $y = Y$, la pression reste égale à la pression d'introduction ; on peut admettre que le solide agit comme un réservoir tampon de la substance et qu'il s'établit entre une désorption rapide et une réadsorption un régime stationnaire tel que la vitesse résultante soit constante et égale à $a.Y$, la vitesse de transport de la matière étant supérieure à la vitesse de désorption.

A partir de E on observe une courbe descendante. La vitesse mesurée $a.y$ est supposée être la vitesse de désorption du solide qui décroît avec le temps.

Cette deuxième partie de la courbe doit permettre de mesurer la constante de vitesse de désorption. Acceptons les hypothèses simples de la théorie de LANGMUIR : surface homogène, aucune interaction entre molécules adsorbées. Soit

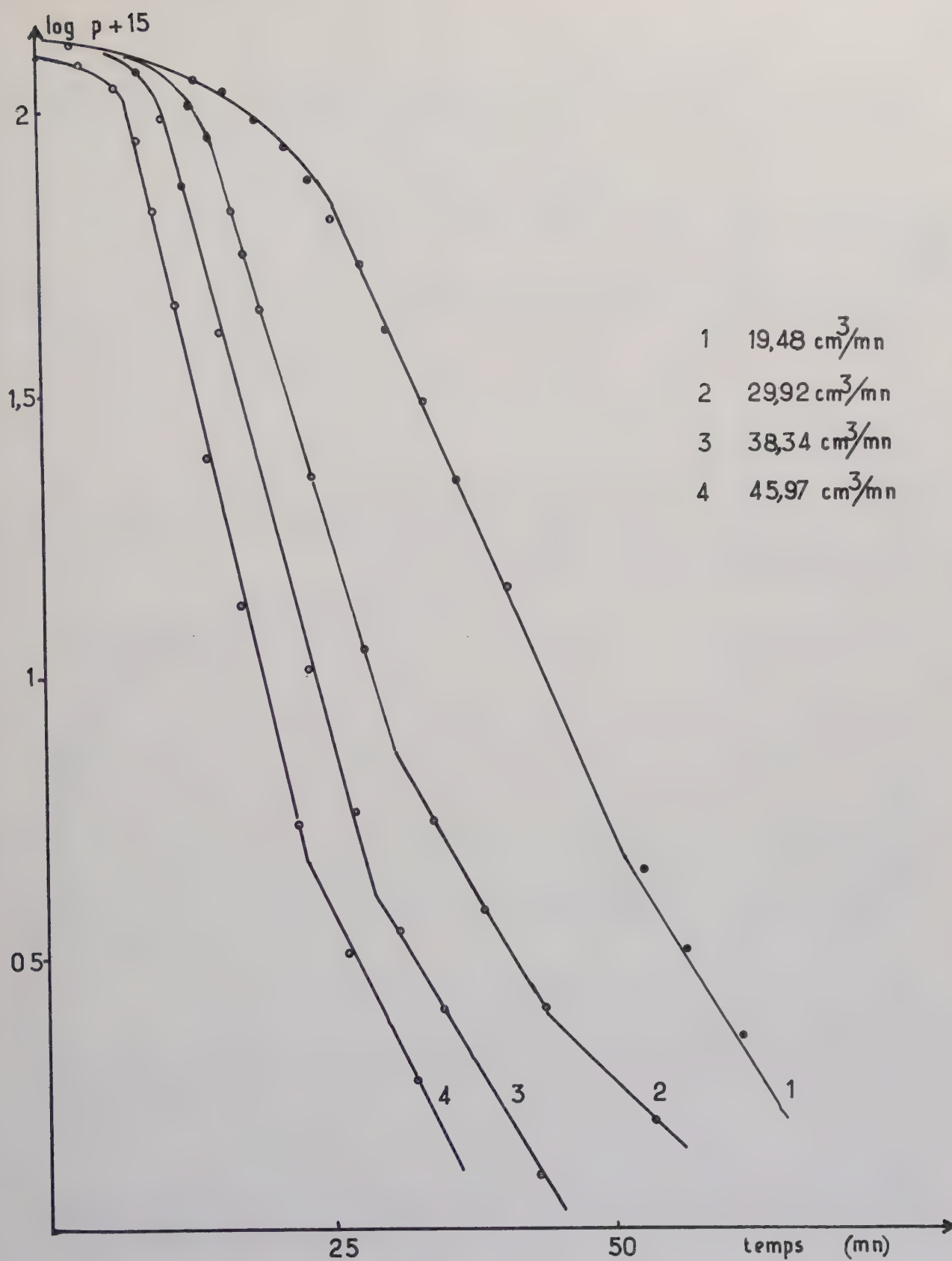


FIGURE 9 : Influence du débit sur les courbes $\log p = f(t)$.

Chromatogrammes obtenus à 168° C
à différentes pressions partielles
de dioxanne

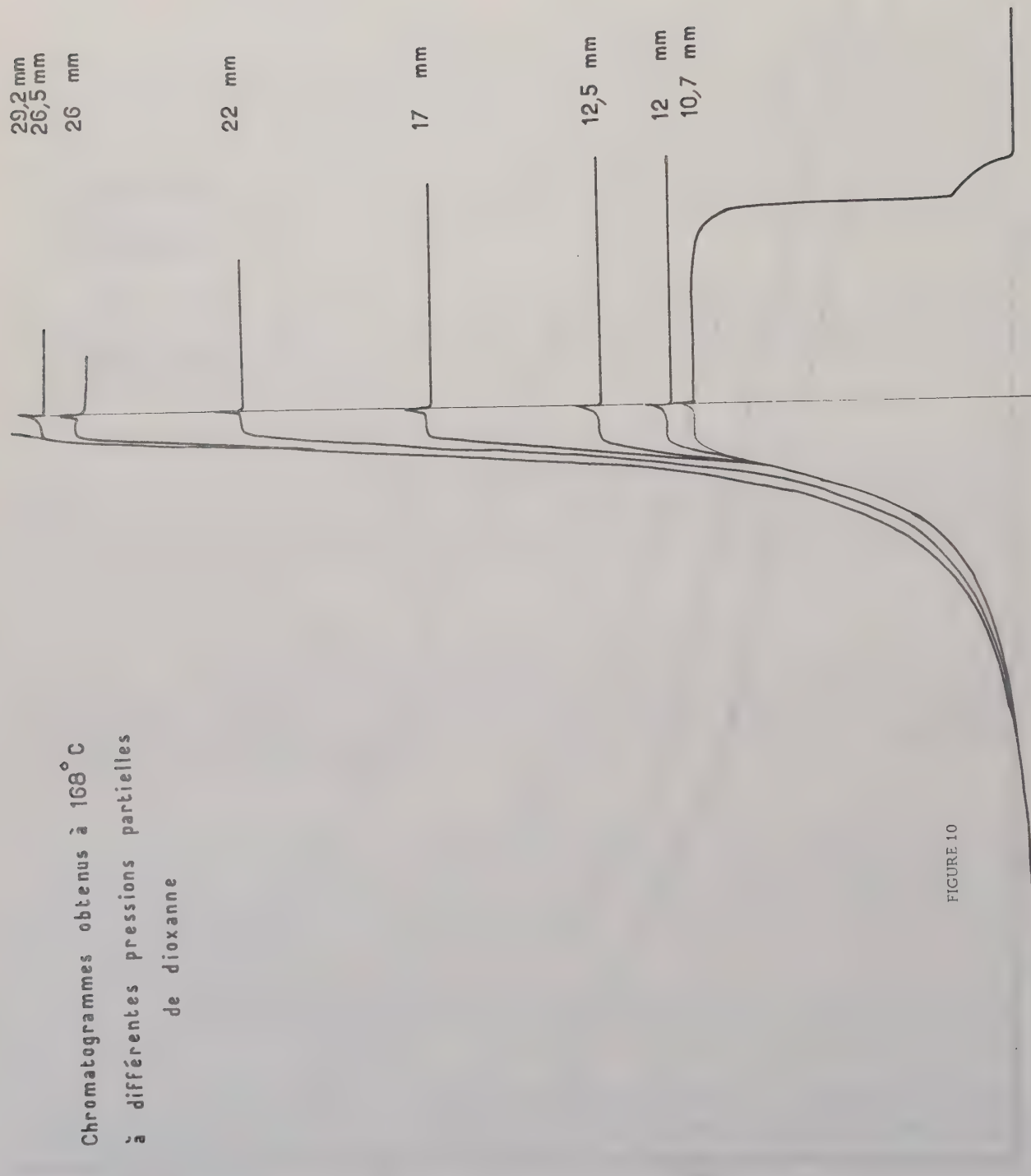


FIGURE 10

n le nombre de molécules sur la surface, n_0 le nombre de molécules pour une couche monomoléculaire, p la pression de la substance,

la vitesse de désorption est $v_1 = k.n$

la vitesse d'adsorption : $v_2 = k'.p.(n_0 - n)$

et la vitesse résultante : $v = k.n - k'.p.(n_0 - n)$

Pour un débit suffisant la substance est rapidement évacuée et sa pression au voisinage du solide est faible, donc le deuxième terme devient négligeable.

L'expression de la vitesse se réduit à $v = -\frac{dn}{dt} = k.n = y$.

L'expression intégrée est $n = A.exp(-kt)$ donc $-\frac{dn}{dt} = y = k.A.exp(-kt)$.

Si les hypothèses précédentes sont exactes la courbe $\log y = f(t)$ doit être une droite et ainsi la pente de la transformée logarithmique de la courbe enregistrée fournit directement la constante de vitesse de désorption k .

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Seule la partie désorption de la courbe a été exploitée et seulement dans les cas où l'adsorption présentait un front raide, ce qui était réalisé quand la colonne était correctement remplie et tassée. Les courbes $\log(y) = f(t)$ révèlent en fait deux portions linéaires. Nous avons supposé que la première représentait la vraie vitesse de désorption alors que la deuxième correspondrait à la diffusion dans les petits pores. La première constante représente la constante de vitesse de désorption du solide, elle ne doit dépendre ni du débit de gaz vecteur, ni de la pression initiale de substance, ni de la masse du solide. Une série d'expériences a permis de définir le rôle de ces trois facteurs.

1/ Influence du débit de gaz vecteur :

La figure 9 montre cette influence dans le cas de l'isooctane sur catalyseur Houdry M 46 à 210°C. Pour des débits de gaz porteur supérieurs à 30 cm³/mm le débit n'a plus d'influence et $k = 0,04 \text{ sec}^{-1}$.

2/ Influence de la pression initiale de la substance :

La figure 10 montre les chromatogrammes obtenus avec différentes pressions de dioxanne sur catalyseur Ketjen à 168°C. Les courbes se recouvrent ou sont très légèrement décalées : leurs transformées logarithmiques seront parallèles.

3/ Influence de la masse du solide

Pour comparer diverses constantes de vitesse il faut les ramener à l'unité de masse. En effet en établissant l'équation logarithmique nous n'avons pas tenu compte de ce facteur. Si k_g est la constante ramenée à un gramme et k la constante observée expérimentalement pour m grammes, les équations précédentes s'écrivent :

$$y = -\frac{dn}{dt} = k \cdot n = k_g \cdot \frac{n}{m}$$

$$\text{d'où } k_g = k \cdot m$$

Les valeurs de k_g sont indiquées dans le tableau ci-dessous pour l'isooctane sur catalyseur Houdry.

T °C	masse (g)	k	k_g
59,5	0,629	15,1	9,5
59	1,124	9	10,1
67	0,629	20,6	12,9
71	1,124	11,6	13,1

Tableau I : Influence de la masse de catalyseur

Valeurs obtenues pour les quatre substances étudiées

Les valeurs de k_g calculées pour les quatre substances sont :

Azote sur Houdry M 46 à - 196°C : 0,1 sec⁻¹
 Isooctane sur Houdry à 130°C : 0,005 sec⁻¹
 Pentane sur Houdry à 96°C : 0,047 sec⁻¹
 Dioxanne sur Ketjen 13 % à 135°C : 0,0009 sec⁻¹

4/ Rôle de la température

La désorption est un phénomène activé dont l'énergie d'activation peut être calculée à partir de mesures faites à différentes températures ; ceci a été fait seulement pour l'isooctane, le dioxane et le pentane.

Pour l'isooctane cette valeur est de 6,5 kcal entre 50 et 190°C, pour le pentane de 8,9 kcal entre 49 et 96°C, pour le dioxanne de 6,3 kcal entre 130 et 214°C.

Ces valeurs sont un peu plus faibles que les chaleurs d'adsorption de ces substances qui sont de 9 kcal, pour l'isooctane et le pentane et 7 kcal pour le dioxanne, mais la différence peut provenir des erreurs expérimentales.

Le phénomène correspondant à la deuxième portion droite des courbes a été supposé être la diffusion. L'énergie d'activation qu'elles permettent de calculer est de l'ordre de 3,5 kcal pour le dioxanne ; cette valeur serait en accord avec la théorie de WHEELER (25) : si la diffusion intervient, l'ordre initial reste inchangé mais l'énergie d'activation est divisée par deux.

IV - CONCLUSIONS

Cette méthode permet dans des cas simples de mesurer les constantes de vitesse de désorption. Elle a révélé l'existence bien marquée de deux régimes de désorption que nous attribuons l'un à la vraie désorption, l'autre à une désorption ralentie par la diffusion ; les mesures d'énergie d'activation de ces deux phénomènes tendent à confirmer cette hypothèse. L'application de cette méthode à la mesure des vitesses de désorption des catalyseurs pourrait être fructueuse et permettre de vérifier si la désorption limite ou non la réaction catalytique globale. Elle peut permettre aussi de situer le domaine dans lequel le régime de diffusion intervient.

CHAPITRE III

ADSORPTION D'HYDROCARBURES SUR DEUX CATALYSEURS SILICE-ALUMINE

La technique chromatographique fournit simultanément des données relatives à l'adsorption physique et chimique. Cette dernière est reliée au mécanisme du craquage catalytique et a déjà fait l'objet de travaux d'EMMETT et coll. (26) et plus récemment d'EBERLY (27), de MOSELY et ARCHIBALD (28). En conclusion de ces études les hydrocarbures s'adsorbent en très faible quantité sur les catalyseurs silice-alumine et aucun phénomène activé ne serait décelable ; les chaleurs d'adsorption resteraient de l'ordre des chaleurs d'adsorption physique. Selon ZABOR et EMMETT (26) ceci ne contredirait en rien la théorie généralement admise de l'ion carbonium car une quantité adsorbée de 10^{-13} mole/g suffit à justifier cette théorie.

L'isotherme d'adsorption réversible, quant à elle, permet d'appliquer les diverses relations thermodynamiques et d'atteindre l'état du film adsorbé physiquement ainsi que la surface spécifique du catalyseur.

I - THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

A/ Equation des isothermes :

HARKINS (29) fut le premier à assimiler à un fluide bidimensionnel un film adsorbé à la surface d'un liquide ; DE BOER (30) YOUNG et CROWELL (31) et récemment ROSS et OLIVIER (32) ont rassemblé les différentes données thermodynamiques concernant l'adsorption des gaz et vapeurs sur un solide ; signalons aussi la publication de CHICHE (33) relative au même sujet.

Rappelons brièvement les équations que nous utiliserons, ainsi que leur signification particulière ; toutes supposent une surface homogène, au moins initialement, les interactions entre molécules adsorbées qui modifient la chaleur d'adsorption étant éventuellement prises en considération.

1/ Equation de LANGMUIR :

$p = k \frac{\theta}{1 - \theta}$. Cette équation classique est fondée sur un modèle de molécule adsorbée localisée, sans interactions latérales.

L'équation de FOWLER-GUGGENHEIM rend compte de ces interactions dans le terme W et s'écrit :

$$p = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \frac{2 \theta W}{RT}$$

2/ Equation de HILL et DE BOER :

Elle est obtenue par transformation de l'équation d'état de VAN DER WAALS bidimensionnelle par la relation de GIBBS, elle représente un film adsorbé idéalement mobile.

L'isotherme obtenue est :

$$p = k \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left(\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2 \alpha \theta}{\sigma_0 RT} \right)$$

L'équation de VOLMER n'étant qu'un cas particulier ($\alpha = 0$) de celle-ci, nous ne l'avons pas prise en considération.

3/ Equation de KISSELEV

Ces équations semi-empiriques prennent pour modèle le même que celui de LANGMUIR ou de B.E.T., c'est-à-dire une adsorption localisée (34) en tenant compte des interactions latérales.

Pour une couche unimoléculaire l'équation devient :

$$\frac{\theta}{h(1 - \theta)} = k_1 + k_1 k_n \theta$$

et pour une adsorption multimoléculaire :

$$\frac{Z(1 - h)}{h(1 - Z)} = k_1 + k_n Z$$

avec k_1 : constante d'équilibre adsorbat-solide,
 k_n : constante d'équilibre adsorbat-adsorbat,
 $h = \frac{P}{p_0}$
 $Z = \theta \cdot (1 - h)$

B/ Entropie d'adsorption

DE BOER et KRUYER (35) ainsi que KEMBALL et RIDEAL (36) ont développé une théorie permettant de comparer la variation d'entropie expérimentale dans le passage de l'état gazeux à l'état adsorbé à la variation théorique.

Pour une phase adsorbée localisée on a :

$$- \Delta S = gS_{tr} - aS_{loc}$$

gS_{tr} : entropie de translation des molécules gazeuses,

aS_{loc} : entropie des molécules adsorbées localisées.

De même pour une phase adsorbée mobile :

$$- \Delta S = gS_{tr} - aS_{tr}$$

où aS_{tr} : entropie des molécules adsorbées à l'état mobile. Pour effectuer ces comparaisons il faut définir un état standard, que De BOER et KRUYER ont choisi ainsi :

a) pour le modèle d'adsorption mobile :

- pression à l'état gazeux $p^0 = 760$ mm de mercure,

- la distance moyenne entre les molécules adsorbées à 0°C , est la même que pour celles à l'état gazeux à cette température, ce qui se traduit par une aire standard disponible à chaque molécule à la température $T^\circ\text{K}$:

$$A^0 = 4,08 \cdot T \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

b) pour le modèle d'adsorption immobile :

- pression à l'état gazeux : 760 mm de mercure,

- à l'état adsorbé : $\theta = 1/2$, ce qui permet d'avoir pour l'entropie de localisation :

$$S_{loc}^0 = R \log \frac{\theta}{1 - \theta} = 0$$

Ayant défini l'état de référence pour chaque modèle, la variation d'entropie est calculée à partir des isothermes par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Rappelons que $\Delta G = -RT \log \frac{p^\circ}{p_1}$; p_1 étant la pression déduite de l'isotherme ; ΔH est la chaleur différentielle d'adsorption ; nous admettrons qu'elle est égale à la chaleur isostérique, l'erreur introduite n'étant que 2 unités d'entropie à 500°K, ce qui est de l'ordre des erreurs de mesure.

A partir de la valeur expérimentale ΔS , la valeur à l'état standard est obtenue par les relations :

$$\begin{aligned} -\Delta S_m^\circ &= -\Delta S - R \log \frac{\bar{A}}{A} \quad \text{pour une couche mobile,} \\ -\Delta S_i^\circ &= -\Delta S - R \log \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{pour une couche immobile.} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont comparées aux valeurs théoriques et permettent de choisir entre les deux modèles en observant les deux conditions :

- ΔS° doit être du même ordre de grandeur que la valeur théorique pour un modèle donné.
- ΔS° ne doit pas varier en fonction de θ pour le modèle choisi.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons étudié l'adsorption du n-pentane et de l'isooctane sur catalyseur Houdry, celle du dioxanne sur catalyseur Ketjen. Dans les cas où le calcul était possible, nous avons cherché le volume correspondant à une couche unimoléculaire par l'équation de B.E.T. :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{(c - 1)p}{c v_m \cdot p_0} + \frac{1}{c v_m}$$

le terme c est lié à la chaleur d'adsorption E_1 de la première couche : $c = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT}$ où E_L est la chaleur de liquéfaction, ce qui permet de calculer E_1 .

La courbe $Q_a = f(\theta)$, apporte de précieux renseignements sur l'état énergétique de la surface et permet de faire la distinction entre adsorption sur une surface hétérogène et adsorption avec interaction sur une surface homogène. Dans

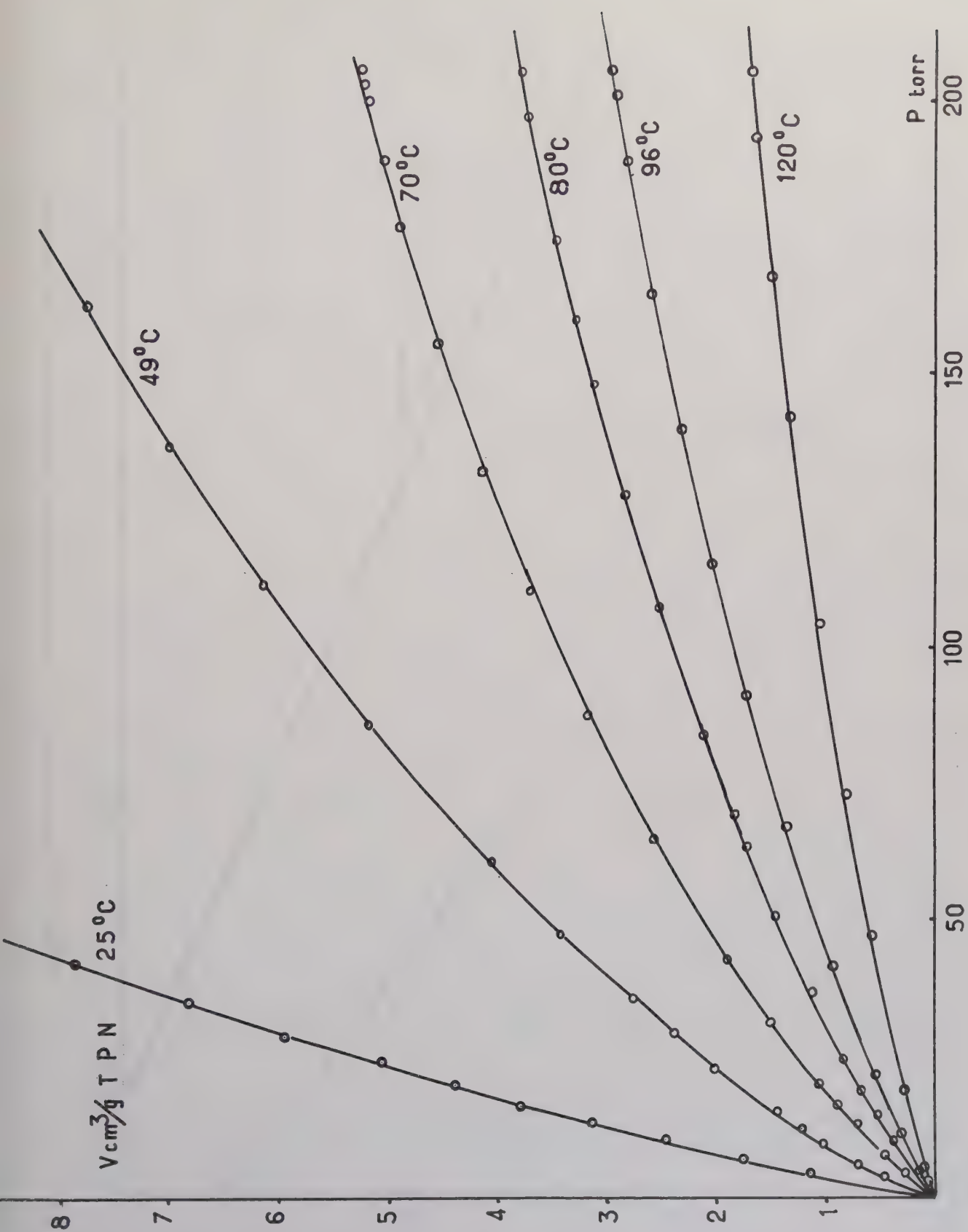


FIGURE 11 : Isothermes d'adsorption du pentane sur catalyseur Houdry M 46.

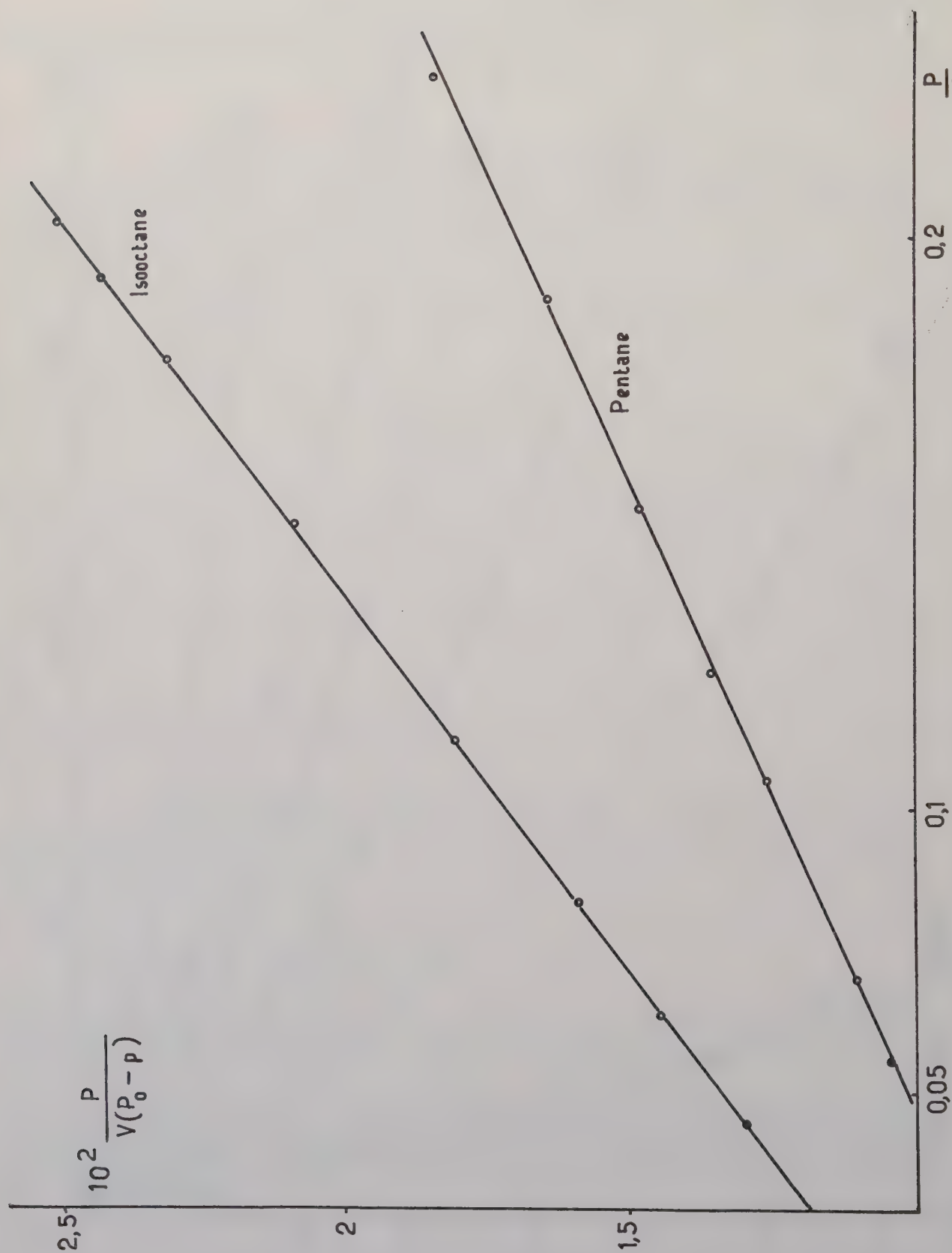


FIGURE 12 : Transformées de B. E. T. pour les isothermes 25°C du pentane et 30°C de l'isooctane.

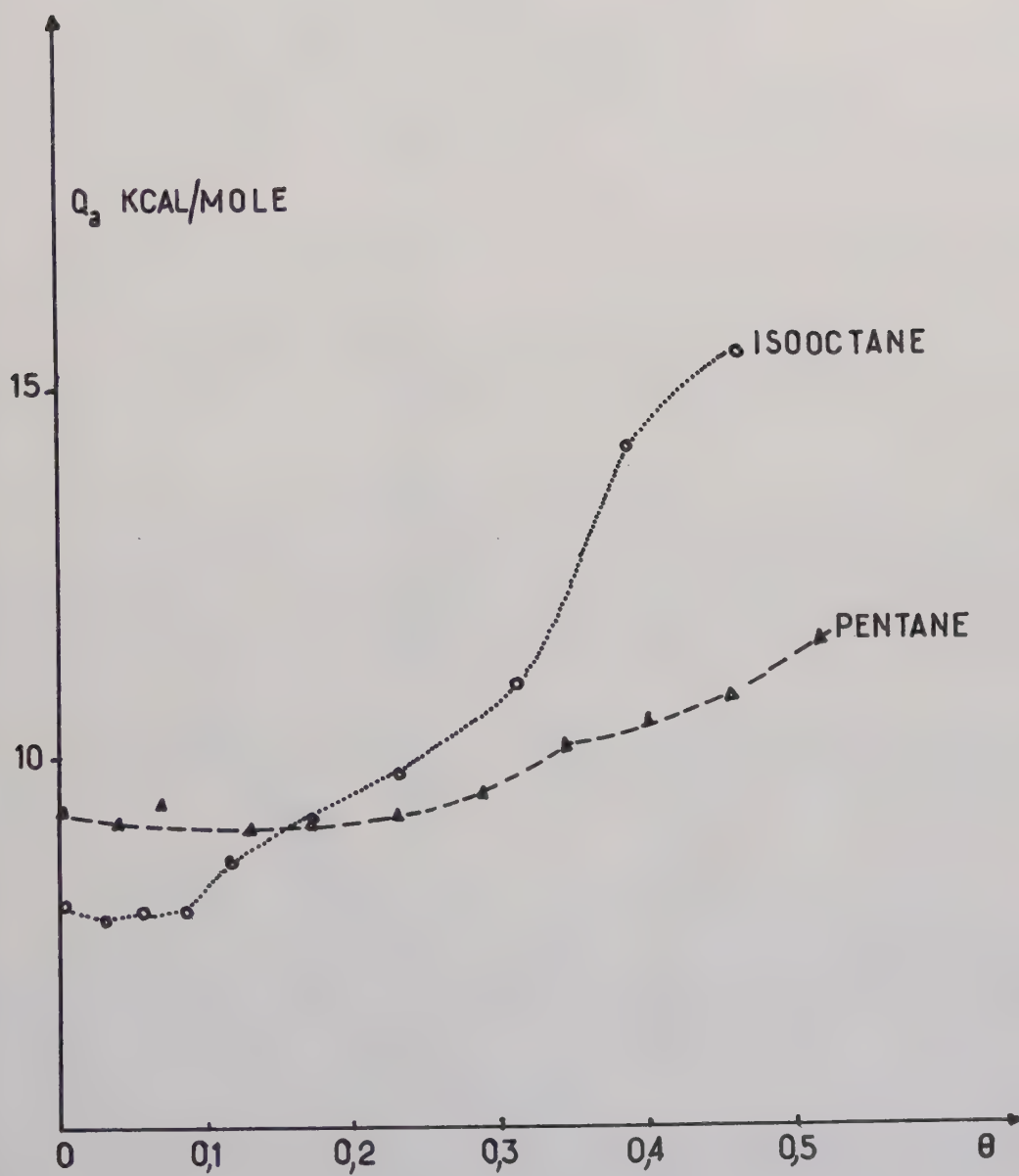


FIGURE 13 : Chaleurs d'adsorption en fonction du taux de recouvrement.

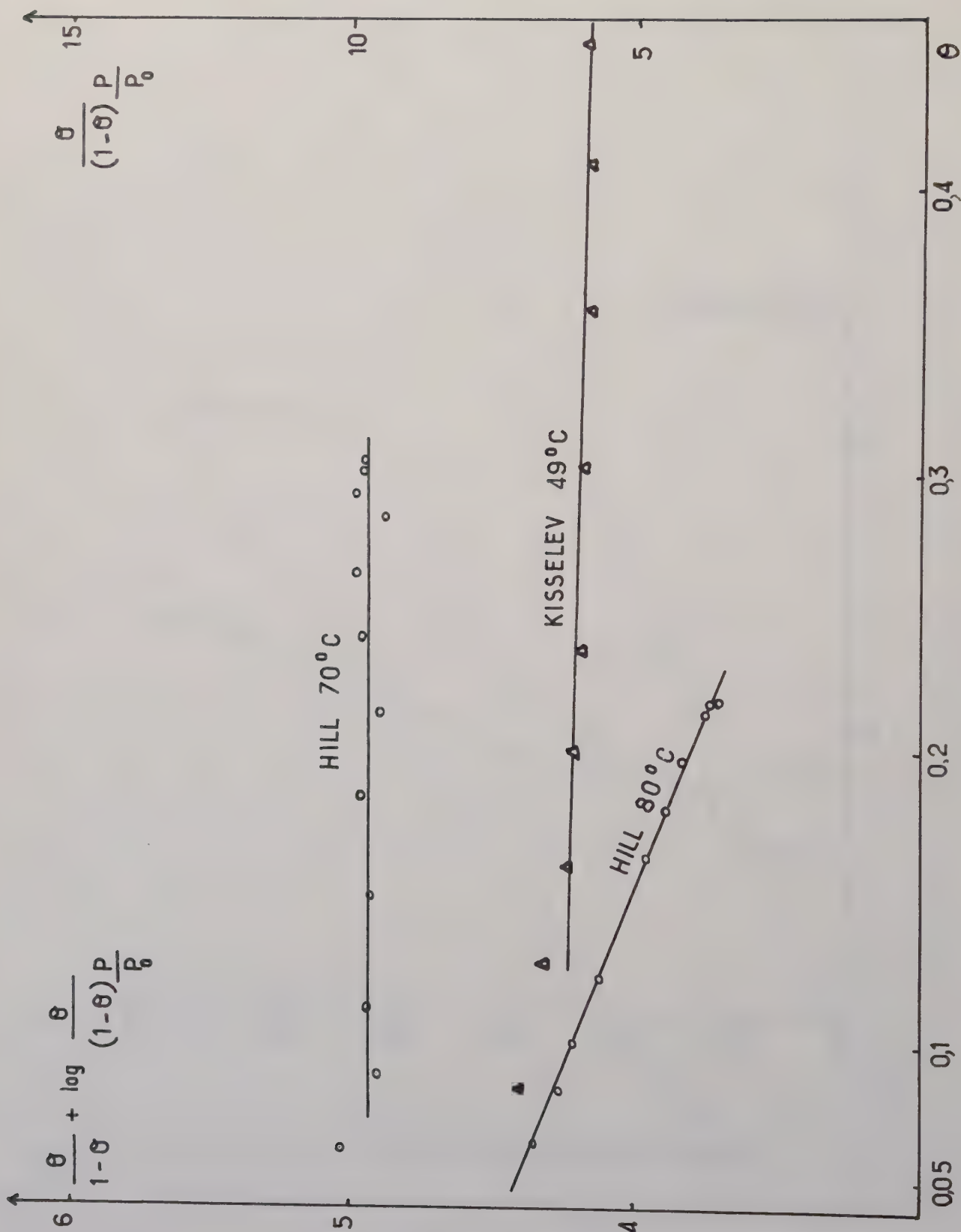


FIGURE 14 : Equations d'état pour le pentane.

le premier cas la chaleur isostérique décroît constamment en fonction du recouvrement, dans le second cas Q_a est initialement constante et croît ensuite sous l'effet des interactions latérales.

Pour chaque système étudié nous calculerons :

- 1) le volume adsorbé en couche unimoléculaire,
- 2) la chaleur isostérique en fonction de θ ,
- 3) l'équation décrivant le mieux l'isotherme expérimentale,
- 4) la variation d'entropie d'après le schéma exposé par DE BOER et KRUYER.

Il nous a été incidemment possible de mettre en évidence une chimisorption sur le catalyseur.

A/ Adsorption du n-pentane sur le catalyseur Houdry :

Les isothermes obtenues à diverses températures sont représentées sur la figure 11.

1) Transformée de B.E.T.

L'isotherme à 25°C vérifie l'équation de B.E.T. (fig 12) dans son domaine de validité ; le volume adsorbé correspondant à une couche unimoléculaire est de 17,5 cm³/g et $c = 7,5$. Ce volume est adsorbé à la pression relative de 0,24. Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'IMELIK et collaborateurs (37) relatifs à l'adsorption du butane sur ce même catalyseur.

La surface spécifique, en admettant comme section de la molécule de pentane 52,3 Å² (38) est de 250 m²/g ; rappelons que la surface à l'azote est de 254 m²/g.

La valeur de c donne : $E_1 - E_L = 1,2$ kcal soit $E_1 = 8$ kcal.

Une mesure par technique d'injection chromatographique basée sur la variation du temps de rétention en fonction de la température donne 8,03 kcal, ce que nous pouvons supposer être la chaleur d'adsorption initiale.

2) Chaleur d'adsorption

Elle a été calculée par la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON avec une série d'isothermes. La valeur de Q_a en fonction de θ (fig 13) est constante jusqu'à $\theta = 0,25$ puis augmente jusqu'à $\theta = 0,5$, limite obtenue à 49°C avec la pression utilisée. Cette croissance traduit une adsorption avec interaction ; elle a déjà été observée par KISSELEV (34) pour l'adsorption du n-hexane sur charbons graphitisés et par SAPET (39).

3) Equations des isothermes :

Nous avons cherché quel modèle d'adsorption permettait de décrire les isothermes à 25°C, 49°C, 70°C et 80°C.

Deux équations seulement conviennent dans le cas présent : l'équation de KISSELEV uni ou multimoléculaire, et l'équation de HILL et DE BOER (fig 14).

Le tableau II résume les résultats :

T °C	Equation de KISSELEV	Equation de HILL	Conclusion
25	multimoléculaire bien suivie	non suivie	couche rigide
49	suivie, pente nulle	non suivie	couche rigide interaction faible
70	non suivie	bien suivie pente nulle	couche mobile interaction faible
80	non suivie (pente < 0)	bien suivie pente < 0	couche mobile répulsion

Tableau II

A 49°C l'équation de Langmuir s'applique ; elle n'est alors qu'un cas particulier de l'équation de KISSELEV avec $k_n = 0$.

Quand la température augmente la phase adsorbée passe de l'état localisé à l'état mobile.

4) Entropie d'adsorption :

Ces conclusions sont confirmées par les valeurs calculées des variations d'entropie, rassemblées dans les tableaux suivants :

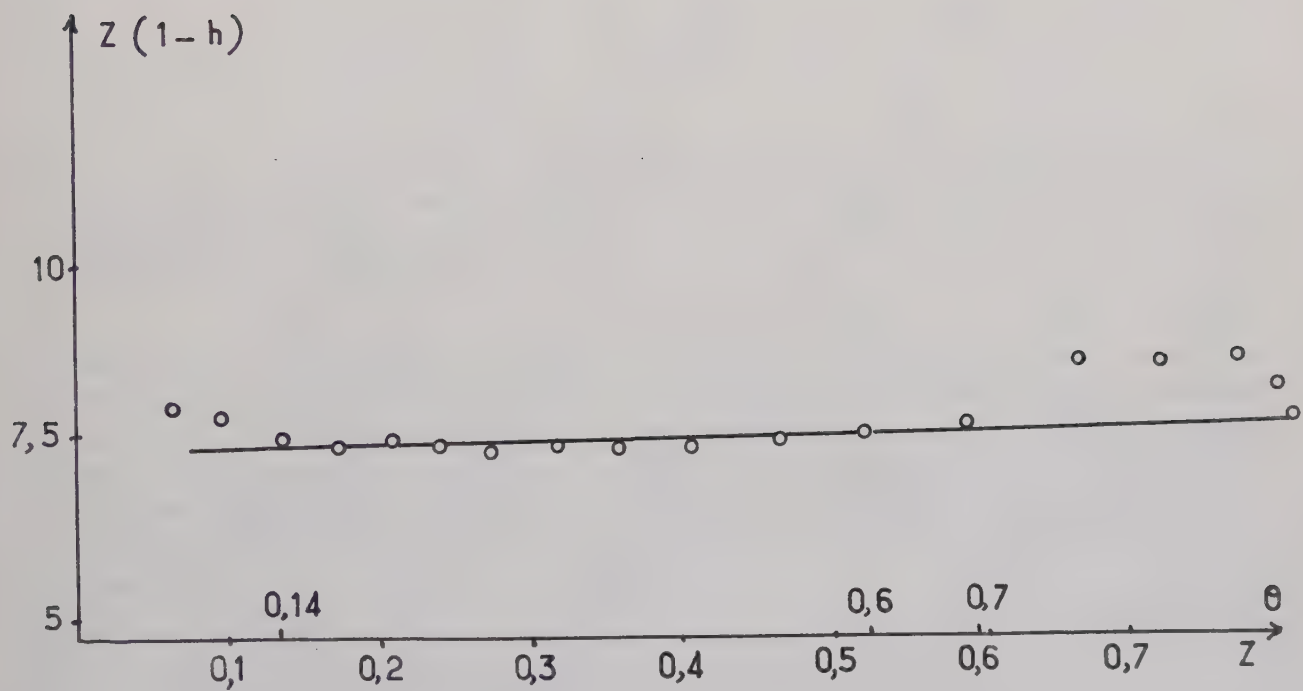
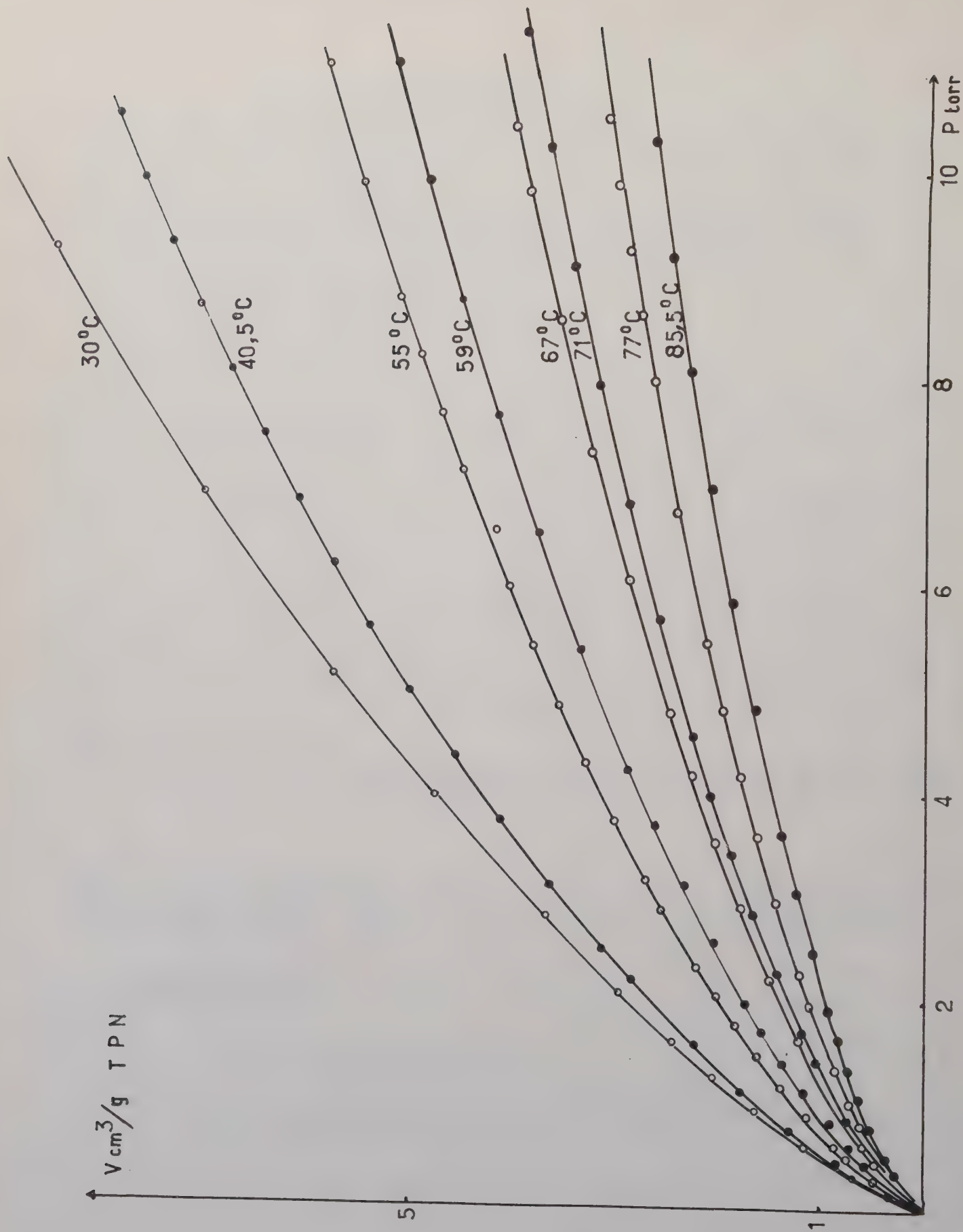


FIGURE 14 bis : Equation de Kisselev multimoléculaire appliquée à l'isotherme 25°C du pentane.



T°C	θ	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta S^\circ_i$	gS°_{tr}	$-\Delta S^\circ_m$	$gS^\circ_{tr} - aS^\circ_{tr}$
49	0,486	11,17	31,9	32,0	38,3	27,2	11,5
	0,343	10,2	28,9	30,2		26,1	
	0,229	9,2	25,8	28,2		24,8	
	0,1145	8,6	23,9	28,0		26,0	
80	0,200	9,1	22,8	20,1	39,4	16,8	11,7
	0,171	9,1	22,4	18,4		15,4	
	0,114	8,6	19,8	15,7		13,5	
	0,085	7,9	17,1	12,4		10,8	
	0,057	7,9	19,7	14,3		13,5	

Tableau III

La comparaison entre ΔS°_i et ΔS°_m expérimentaux et théoriques montre que le pentane est adsorbé de façon immobile à 49°C et mobile à 80°C.

5) Conclusions :

La surface du catalyseur Houdry se révèle homogène vis-à-vis de l'adsorption physique. Le n-pentane est adsorbé en dessous de 49°C de façon localisée, selon le modèle de KISSELEV ; au-dessus de 70°C il se trouve adsorbé sous forme d'un gaz bidimensionnel.

La température critique du n-pentane est de 197,2°C (40) or une expérience faite à 234°C révèle une certaine adsorption, toujours réversible, mais qu'il est difficile de classer dans les adsorptions physiques. Force est donc d'admettre qu'il y a une certaine adsorption chimique, faible et équilibrée. Le palier de l'isotherme à 205 mm de pression correspond à un volume adsorbé de 0,65 cm³/g soit un nombre de sites par m² de surface de 6,8.10¹⁶. Ce nombre est du même ordre que celui obtenu par MILLS (41) par adsorption de quinoléine à 315°C : 1,17.10¹⁷ sites/m².

B/ Adsorption d'isooctane sur catalyseur Houdry :

Un réseau d'isothermes obtenues est représenté sur la figure 15.

1) Transformée de B.E.T.

L'isotherme à 30°C se situe dans une zone de pressions partielles où cette transformée est possible (fig 12). Le volume correspondant à une couche unimoléculaire est de 13 cm³/g et c = 8,1. Ceci donne $E_1 - E_L = 1,3$ soit, comme $E_L = 8,4$, $E_1 = 9,7$ kcal/mole.

2) Chaleur d'adsorption :

La courbe $Q_a = f(\theta)$ (fig 13) montre que la surface est initialement homogène car Q_a est constant jusqu'à $\theta = 0,15$ puis une certaine énergie d'interaction fait croître Q_a jusqu'à 15 kcal pour $\theta = 0,46$.

Une détermination chromatographique ($\theta = 0$) entre 240 et 320°C fournit $Q_a = 9,1$ kcal.

3) Equations des isothermes :

Aucun modèle simple ne permet de décrire l'isotherme dans un intervalle suffisant pour les températures inférieures à 140°C.

Entre 140 et 328°C la quantité adsorbée est très faible ; la seule équation qui décrit l'isotherme d'une façon correcte est celle de FREUNDLICH ; YOUNG et CROWELL citent plusieurs cas dans lesquels cette équation de FREUNDLICH peut décrire une adsorption non localisée : il suffit pour cela de choisir une distribution de sites convenable ; TAMAMUSHI (42) par exemple admet que la surface est homogène et que le film adsorbé suit l'isotherme d'adsorption de GIBBS et une équation d'état de gaz bidimensionnel.

La courbe $Q_a = f(\theta)$ montre que le système isooctane-silice-alumine peut être supposé de ce type : la surface est homogène vis-à-vis de l'adsorbat puisque la chaleur d'adsorption reste constante jusqu'à $\theta = 0,15$, la croissance ultérieure étant due probablement aux interactions entre molécules adsorbées.

TOMPKINS (43) admet que l'équation de FREUNDLICH est valable dans le cas de l'adsorption non localisée sur une surface où les sites sont dispersés au hasard avec une distribution exponentielle d'énergie : $N_i = c \cdot \exp - \frac{X_i}{X_m}$

4) Entropie d'adsorption

Les résultats sont exposés dans le tableau ci-dessous :

T°C	θ	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta S^\circ_i$	gS°_{tr}	$-\Delta S^\circ_m$	$gS^\circ_{tr} - aS^\circ_{tr}$
48,5	0,075	8,0	10,3	15,3	40,4	9,7	12,1
	0,154	9,0	15,2	18,6		13,2	
	0,23	9,8	19,2	21,6		16,4	
	0,308	11	23,3	24,9		19,9	
	0,385	14,2	33,8	34,7		29,9	
163	0,014	8,9	8,6	16,8	41,5	10,5	12,2
	0,023	9,4	10,8	18,3		11,9	
	0,031	9,8	12,6	19,5		13,2	
	0,038	9,8	13,0	19,4		13,5	
	0,054	9,1	12,8	18,5		12,5	

Tableau IV

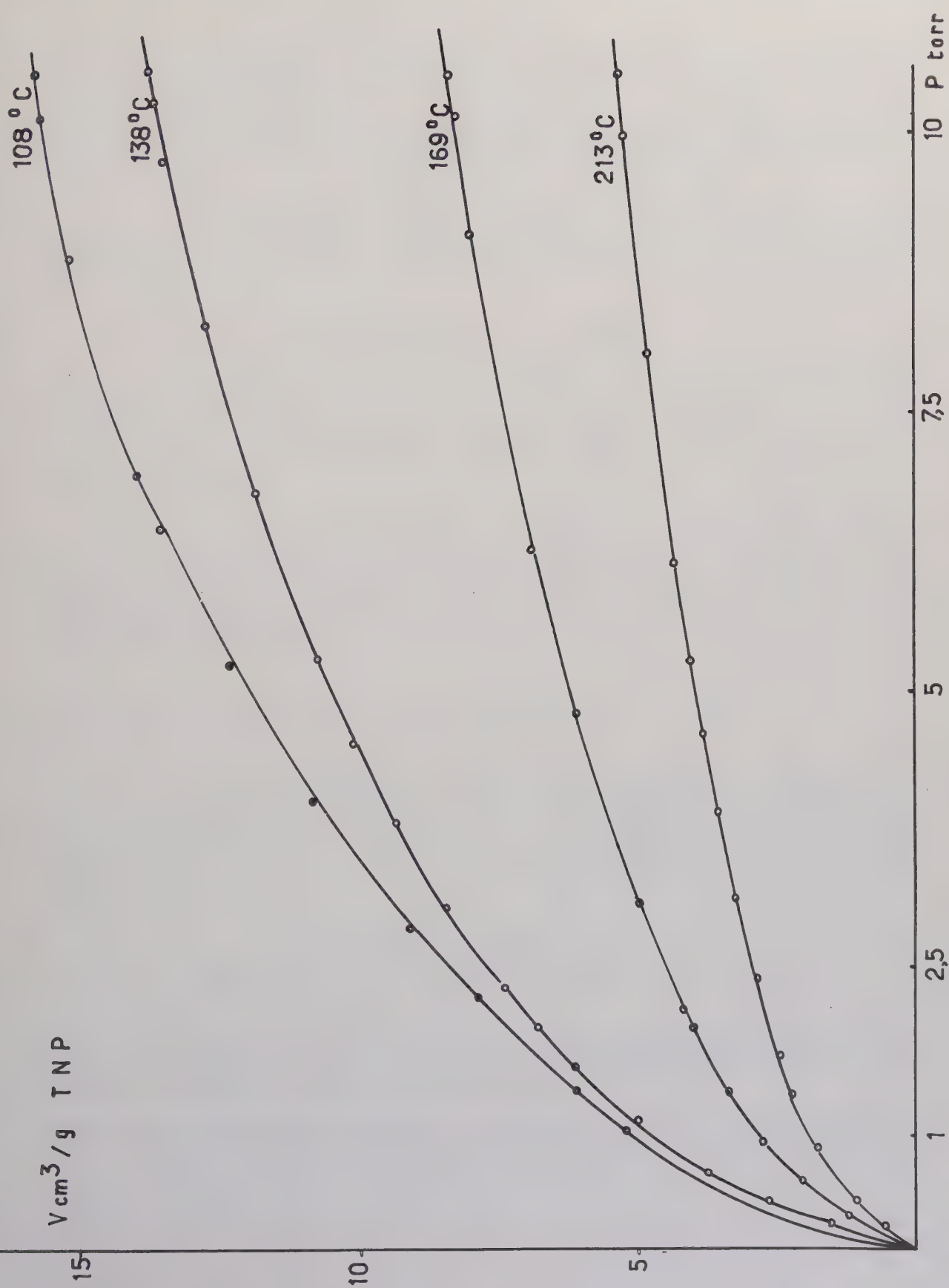


FIGURE 16 : Isothermes d'adsorption du dioxane sur catalyseur Ketjen.

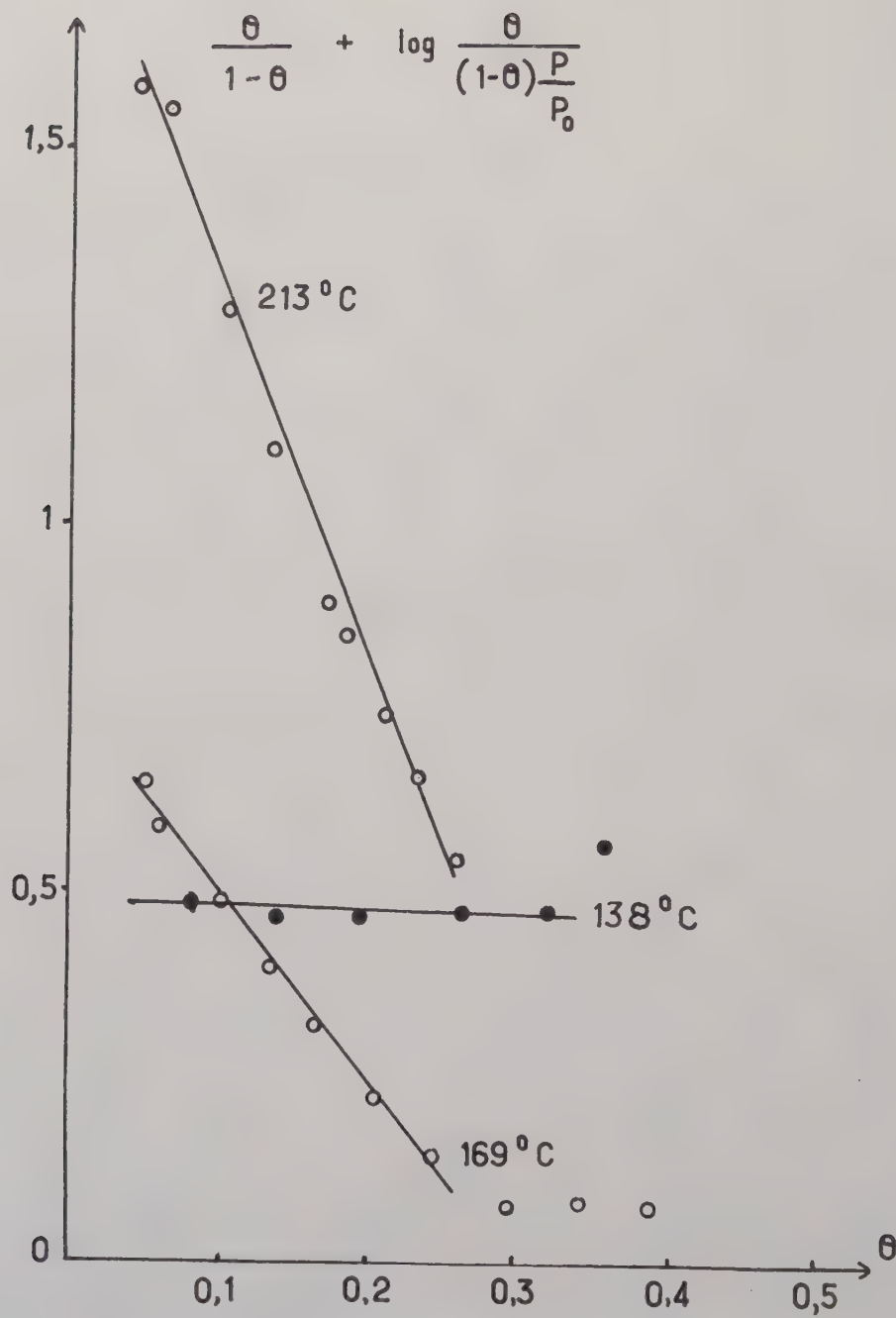


FIGURE 17 : Equation de Hill et de Boer appliquée aux isothermes du dioxanne sur catalyseur Ketjen.

A 48,5°C aucun des deux modèles n'est satisfaisant. Pour expliquer ce cas, DE BOER (35) fait intervenir un modèle intermédiaire entre les deux précédents : une molécule s'adsorbe et, après un court séjour sur la surface, se désorbe pour se réadsorber sur un autre centre ; ce processus "par bonds" conduit à une entropie intermédiaire entre celles des deux modèles simples.

A 163°C le modèle d'adsorption en film mobile décrit assez bien le phénomène. Ceci confirme l'hypothèse précédente selon laquelle l'équation de FREUNDLICH peut décrire une adsorption non localisée.

5) Conclusions :

A basse température il est impossible de représenter par un modèle simple l'état d'adsorption correspondant à l'isotherme expérimentale. Au-dessus de 140°C les résultats suggèrent que l'équation de FREUNDLICH est applicable à une adsorption en couche mobile, hypothèse qui trouve dans la littérature des justifications théoriques.

La température critique de l'isooctane est inférieure à 300°C. Quelques expériences à des températures supérieures à 300°C montrent une adsorption faible ($Q_a = 9,2$ kcal/mole) et équilibrée. La surface est saturée à 347°C sous 3 mm de pression et le volume adsorbé est alors de $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$; le nombre de sites occupés est de $1,5 \cdot 10^{16} \text{ sites/m}^2$.

C/ Adsorption de dioxanne sur Ketjen 13 %

Le dioxanne présente la particularité intéressante de s'adsorber de deux façons très nettement distinctes sur le catalyseur silice-alumine. L'adsorption réversible ou physique est importante mais il se produit simultanément, dans les conditions de l'expérience, une adsorption irréversible que nous assimilons à une chimisorption.

1) Adsorption physique

Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure 16.

a) Transformée de LANGMUIR : La transformée de B. E. T. n'est pas possible car les pressions partielles sont trop faibles ; à 108°C et 138,5°C l'équation de LANGMUIR décrit bien l'isotherme.

- à 108°C toute l'isotherme est décrite, le v_m obtenu est de $20,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- à 138,5°C seule la partie correspondant à $3 \leq p \leq 10,5 \text{ mm}$, suit cette relation ; on en déduit $v_m = 18,8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Les deux valeurs obtenues sont compatibles, l'écart s'expliquant par la variation de température et les erreurs de mesure. Nous avons utilisé $v_m = 20,4$ pour les calculs suivants.

b) Chaleur d'adsorption : entre 138,5 et 213°C la chaleur d'adsorption est constante ; en fonction du recouvrement on obtient :

θ	0,10	0,21	0,26	0,426
Qa	8,2	11,2	11,8	14

La chaleur de liquéfaction E_L est de 8,3 kcal/mole. Ceci montre que la surface est initialement homogène, puisque $Qa = E_L$; l'interaction entre molécules fait ensuite croître la chaleur d'adsorption.

c) Equations d'état : à 108°C comme déjà vu, le modèle de LANGMUIR représente bien l'isotherme, l'adsorption est donc localisée.

Les autres isothermes, obtenues à 138,5°C, 169°C et 213°C sont mieux représentées par l'équation de HILL et DE BOER jusqu'à $\theta = 0,3$ (fig 17), après cette valeur l'accord est douteux et aucune équation ne donne de représentation correcte.

d) Entropie d'adsorption : les valeurs obtenues à la température de 138,5°C sont consignées dans le tableau V :

θ	$-\Delta H$	$-\Delta S$	$-\Delta S^{\circ}_i$	gS°_{tr}	$-\Delta S^{\circ}_m$	$gS^{\circ}_{tr} - aS^{\circ}_{tr}$
0,106	8,2	4,3	8,5	40	3,9	11,8
0,212	11,2	13,5	16,1		11,4	
0,266	11,8	15,8	17,8		12,4	
0,425	14	22,8	23,4		18,8	

Tableau V

L'accord est acceptable entre ΔS°_m , expérimental et théorique jusqu'à un recouvrement de 0,26, ce qui confirme les résultats obtenus par l'équation d'état.

Au-delà de 0,26 toute conclusion est aléatoire. Il semble cependant difficile d'admettre que la mobilité des molécules adsorbées diminue avec le recouvrement, tout au moins pour les faibles valeurs de θ .

EVERETT (44) signale que l'équation de VAN DER WAALS ne représente plus un modèle adéquat de l'adsorption quand la concentration superficielle augmente. Dans le cas particulier du dioxanne, molécule polaire, et à une température voisine du point d'ébullition ($T_{eb} = 101^{\circ}\text{C}$) ceci peut expliquer le faible intervalle de validité des équations.

e) Conclusions sur l'adsorption physique : la surface se révèle encore une fois homogène, les interactions entre molécules adsorbées sont assez fortes. Le dioxanne adsorbé en couche immobile à 108°C est adsorbé en couche mobile en-dessus de 138°C .

2) Adsorption chimique :

Une partie du dioxanne s'adsorbe fortement sur le catalyseur. Nous définirons la quantité irréversiblement fixée comme celle qui reste sur la surface à la fin de la désorption réversible.

En fonction de la température, on obtient pour un catalyseur traité à 215°C :

T °C	volume adsorbé irréversiblement	
	cm ³ /g	meq/g
135	9,2	0,41
168	4,8	0,21
210	1,4	0,06

Tableau VI

L'isobare d'adsorption du dioxanne est décroissante en fonction de la température : ceci suggère que la couche chimisorbée est en équilibre avec la phase gazeuse. L'adsorption est lentement réversible ainsi que le montrent des expériences successives sur le même catalyseur ; à 210°C les résultats obtenus pour le volume chimisorbé en fonction de la durée de désorption préalable sont les suivants :

N°	volume chimisorbé	durée de désorption avant l'expérience
1	2,14	catalyseur frais
2	0,24	4 heures
3	2,20	24 heures

Tableau VII : Etude de la réversibilité de l'adsorption du dioxanne sur catalyseur Ketjen à 210°C

CHARCOSSET, BARTHOMEUF et TRAMBOUZE (45) ont approfondi le problème de l'adsorption du dioxanne par les catalyseurs Ketjen reliant celle-ci à la nature des sites du catalyseur. Cette étude rapide ne veut montrer que la possibilité d'observer certains cas de chimisorption par la chromatographie.

Une étude en cours nous a montré que le cumène, de même que le dioxanne, mais en quantité bien plus faible ($0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) s'adsorbe irréversiblement sur le catalyseur Houdry entre 90°C et 130°C .

III - CONCLUSIONS GENERALES

1/ Sur l'adsorption physique :

Les deux catalyseurs silice-alumine sont homogènes pour les taux de recouvrement étudiés ($\theta < 0,5$). Les trois substances pentane, isooctane et dioxanne s'adsorbent avec des interactions latérales assez fortes. L'adsorption, localisée à des températures voisines du point d'ébullition, devient mobile au-dessus.

2/ Sur l'adsorption chimique :

Le dioxanne s'adsorbe chimiquement dès 100°C ; cette adsorption est équilibrée, l'isobare étant décroissante quand la température s'élève.

Le pentane et l'isooctane s'adsorbent réversiblement au-dessus de leur température critique en quantité faible mais mesurable. L'ordre de grandeur ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$) est compatible avec celui prévu par ZABOR et EMMETT (26).

Cette adsorption ne peut être qu'une chimisorption ; il y a cependant une continuité entre celle-ci et l'adsorption physique, les variations d'enthalpie restant comparables.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature (26, 27 et 28) pour l'adsorption des paraffines.

CHAPITRE IV

ADSORPTION DE L'HYDROGENE SUR LES METAUX

Parmi les gaz susceptibles d'être étudiés dans un travail d'adsorption par chromatographie le plus séduisant est l'hydrogène : il est en effet connu qu'il se chimisorbe à l'état atomique sur de nombreux métaux et sert à mesurer l'aire d'un métal sur un support. Techniquement, il présente le grand avantage d'être décelable de façon très sensible par chromatographie.

Le problème de la chimisorption de l'hydrogène sur les catalyseurs bifonctionnels de PEYRON (14) et DUBIEN (17) était très difficile à traiter par gravimétrie étant donnée leur faible teneur en métal ; la mesure chromatographique présentait donc ici un grand intérêt.

I - RESULTATS ET CONCLUSIONS ANTERIEURS

Rappelons d'abord les connaissances actuelles sur la chimisorption d'hydrogène, d'oxygène et d'eau sur platine et nickel.

A/ Système hydrogène-platine :

SPENADEL et BOUDART (46), après avoir dégazé le catalyseur sous vide (10^{-3} mm) à 500°C, lui font adsorber l'hydrogène à 250°C, sous 240 mm de pression : l'adsorption est instantanée pour la plus grande partie (90 %) ; un phénomène lent se produit ensuite, attribué à la dissolution de l'hydrogène dans le platine ;

le recouvrement ($\frac{H}{Pt}$) atteint 0,96 par rapport au métal pour le catalyseur frais.

GRUBER (47) travaillant dans les mêmes conditions avec du platine déposé sur différents supports trouve pour le rapport H/Pt des valeurs comprises entre 0,8 et 1.

ADLER et KEAVNEY (48) obtiennent dans certains cas des rapports H/Pt supérieurs à 1 : ils pensent que l'hydrogène s'adsorbe à l'état atomique sur le platine mais que certains sites ayant fixé un atome d'hydrogène en retiennent un second. LARSON (49) trouve des rapports H/Pt variant d'une façon incohérente avec la quantité de platine pour des catalyseurs Pt-silice-alumine. Selon MILLS (50) l'hydrogène s'adsorbe réversiblement à 245°C sur un catalyseur Pt-alumine, le rapport H/Pt est égal à 1 ; ADAMS (51) constate aussi une adsorption réversible d'hydrogène à partir de 250°C.

KUBOKAWA (52) mesure la vitesse de la désorption d'hydrogène et l'énergie d'activation du phénomène ; deux types de centres sont mis en évidence :

- les uns retiennent faiblement l'hydrogène qui est enlevé à température ambiante sous vide, l'énergie d'activation correspondante est 10 kcal.

- les autres retiennent fortement l'hydrogène, l'énergie d'activation étant de 23 kcal.

La quantité totale chimisorbée à - 52°C correspond à un recouvrement total du platine (H/Pt = 1).

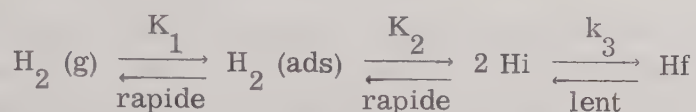
Selon GERMAIN (53) au contraire, la quantité d'hydrogène chimisorbé "ne dépend pas de la pression et un dégazage sous 10^{-5} mm Hg à la température de travail ne provoque aucune désorption". Cette quantité chimisorbée est constante de - 200°C à 250°C et décroît au-delà de cette température ; le rapport H/Pt que l'on peut calculer d'après les résultats de GERMAIN est voisin de 0,5. Ceci serait en bon accord avec les résultats de KUBOKAWA (loc cit).

W.F. TAYLOR (54) a montré que les propriétés d'un métal déposé varient notablement selon la nature du support : les divergences observées peuvent être dues à cet effet ; d'autre part il y a désaccord entre les différents auteurs sur la définition même du volume chimisorbé : pour certains celui-ci englobe tout l'hydrogène fixé par le catalyseur, alors qu'il ne représente pour d'autres que le volume restant sur le catalyseur après un dégazage énergétique.

B/ Système hydrogène-nickel :

Ce système a fait l'objet de nombreuses études. Selon différents auteurs (53 à 57) l'adsorption de l'hydrogène serait rapide dès 77°K sur des films de nickel ; la saturation est obtenue en quelques secondes à température ambiante sous 10^{-3} mm d'hydrogène (56). Sur un métal obtenu par réduction de l'oxyde NiO, BENTON et WHITE (58) constatent deux types d'adsorption : l'une très rapide, l'autre activée ; TAYLOR (59) explique cette observation par une hétérogénéité du nickel. SCHUIT et DE BOER (57) ont réconcilié les deux points de vue en montrant que l'adsorption sur une surface propre est instantanée ; au contraire un catalyseur partiellement contaminé par l'oxygène donne lieu aux deux phénomènes précédents.

Une autre explication de l'existence de ces deux types d'adsorption a récemment été proposée : selon GUNDRY et TOMKINS (60) l'adsorption activée serait due à la présence d'un état intermédiaire entre l'adsorption moléculaire et la chimisorption pure ; le schéma du processus serait :



Hi et Hf représentent l'atome d'hydrogène dans l'état intermédiaire et dans l'état final chimisorbé, K_1 et K_2 sont les constantes des deux premiers équilibres et k_3 est la constante de vitesse de l'étape lente qui régit la vitesse de l'adsorption.

Dans les conditions de travail de ces deux auteurs (température comprise entre 78°K et 195°K et pression inférieure à 10^{-2} mm) 80 % de l'adsorption est instantanée à 78°K ; la part du phénomène lent diminue quand on augmente la pression et la température, ceci expliquerait que ce type d'adsorption ne soit pas décelable à température ambiante.

BEUTHER et LARSON (61) et TAYLOR, YATES et SINFELT (54) ont mis en évidence l'influence du support dans le cas particulier des métaux déposés : une partie du nickel est consommée dans la formation d'un complexe de surface, inactif dans la réaction d'hydrogénation.

En résumé, on peut s'attendre à ce que l'adsorption de l'hydrogène sur les catalyseurs bifonctionnels nickel et platine-silice-alumine soit rapide au-dessus de 100°C et en partie irréversible.

C/ Oxygène et eau sur nickel et platine :

Notre méthode nécessite un gaz vecteur, ici l'azote, qu'il est difficile de purifier parfaitement ; celui-ci renferme en particulier des traces d'oxygène (5 ppm) et d'eau (3 à 5 ppm) ; il est nécessaire de connaître le comportement des catalyseurs vis-à-vis de ces impuretés. Le nickel étant facilement oxydable celles-ci peuvent produire une oxydation partielle du métal. Notons que le support silice-alumine contient une quantité d'eau assez importante qu'il perd progressivement au cours du chauffage ; les travaux de BARTHOMIEU (62) montrent que le support n'atteint son équilibre de désorption d'eau à 300°C qu'après 27 heures ; les impuretés du gaz vecteur sont alors au plus de l'ordre de grandeur de la quantité d'eau fournie par le support, eau qu'il est difficile d'éliminer. Les mesures n'auront qu'un caractère comparatif ainsi que le montre l'expérience.

Dans le cas du platine la présence des traces d'oxygène est moins gênante : selon HINSHELWOOD (63) et BORESKOV (64) la réaction d'oxydation de

l'hydrogène est d'ordre un par rapport à O_2 et d'ordre zéro par rapport à H_2 ; ceci prouve que sur le platine le recouvrement en oxygène est proportionnel à la pression ; la faible pression partielle d'oxygène limite donc la contamination de la surface métallique.

La littérature ne fournit pas de données précises sur l'influence de traces de vapeur d'eau sur le platine ; on peut penser que l'eau a surtout un pouvoir oxydant lors de la désorption du catalyseur ; rappelons que SPENADEL et BOUDART (loc cit) ont obtenu des résultats cohérents en désorbant le catalyseur platine-alumine sous un vide de 10^{-3} mm. Si, lors d'un traitement antérieur, une oxydation du catalyseur s'est produite, le volume d'hydrogène consommé augmente compte tenu de la réaction :



il est donc possible de déceler les expériences aberrantes (65).

En résumé les impuretés du gaz vecteur, qui sont susceptibles de modifier les résultats dans le cas de l'adsorption sur le nickel, ne semblent pas à priori très gênantes dans le cas du platine.

II - RESULTATS RELATIFS AU PLATINE

Le but recherché était la mesure de la dispersion du platine sur quatre catalyseurs différents. Les expériences d'adsorption ont lieu à $200^\circ C$. Le tableau VIII résume les résultats obtenus : ceux-ci sont exprimés par le rapport H/Pt , H étant le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés et Pt le nombre d'atomes de platine du catalyseur :

Catalyseur	Masse de l'échantillon	Volume H_2 adsorbé	$\frac{H}{Pt}$
silice-alumine pure	2,979 g	0	0
Pt-silice-alumine à 0,6 % Pt	3,686 g	1,23	0,97
Pt-silice-alumine à 0,84 % Pt	3,205 g	1,6	1,03
silice-alumine désaluminée à 31 % + 0,6 % Pt	3,405 g	1,17	1
silice-alumine désaluminée à 87 % + 0,6 % Pt	3,799 g	1,15	0,92

Tableau VIII

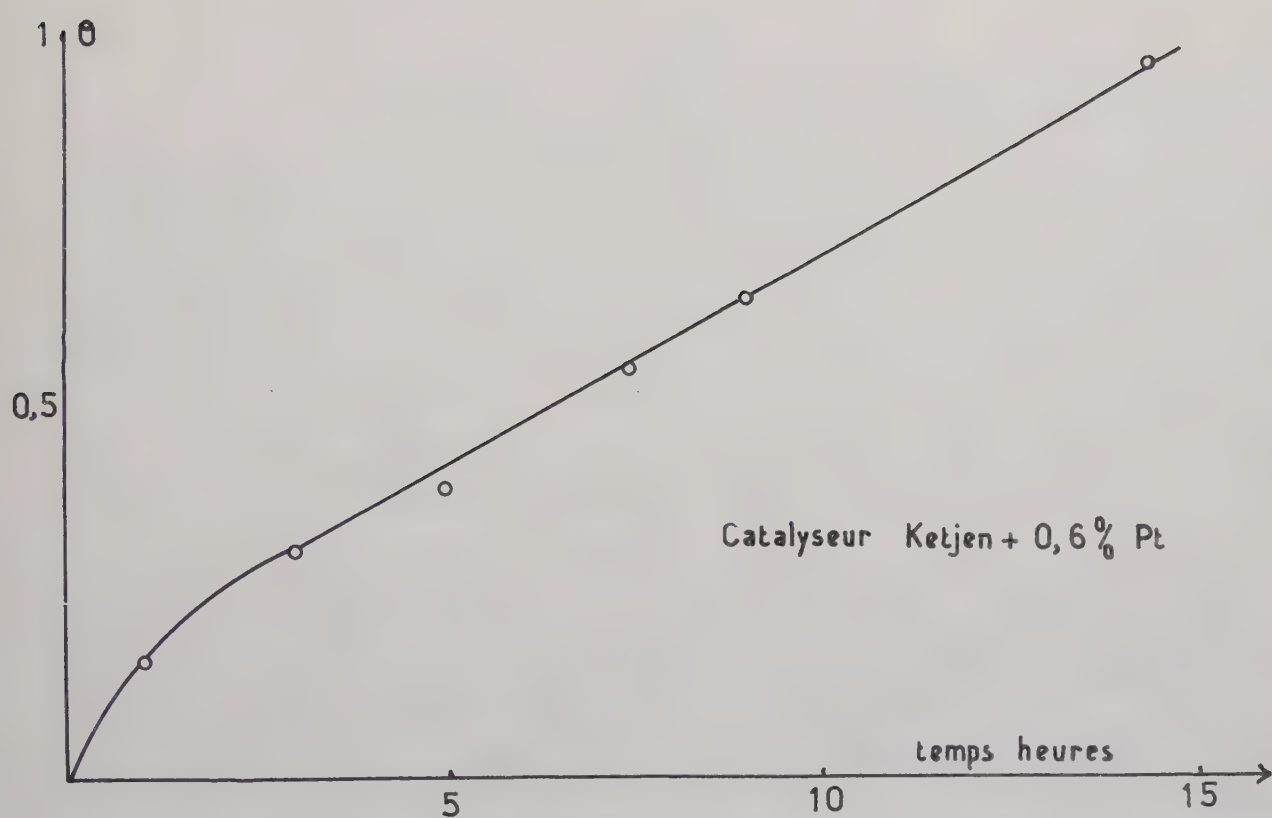


FIGURE 18 : Cinétique de désorption de l'hydrogène courbe $\theta = f(t)$

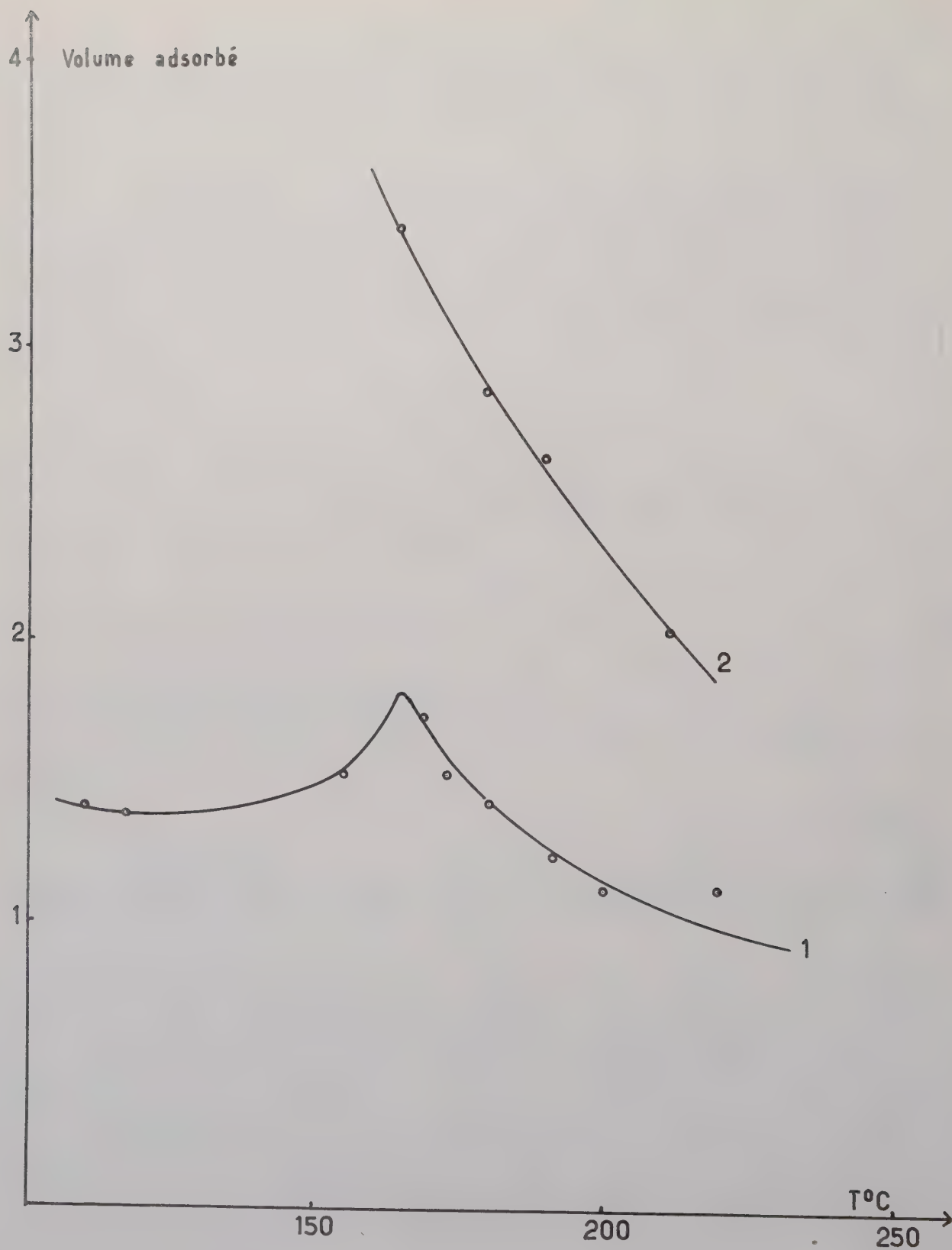


FIGURE 19 : Isobares d'adsorption de l'hydrogène sur nickel pur (courbe 1) et catalyseur n°5 (courbe 2).

Le rapport H/Pt étant toujours très voisin de un, on en déduit que tous les atomes de platine sont accessibles à l'hydrogène, donc en couche monoatomique ou en cristaux de très faible épaisseur.

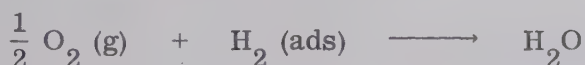
A titre de comparaison le tableau suivant résume les résultats obtenus gravimétriquement sur ces mêmes catalyseurs par adsorption chimique d'oxyde de carbone :

Catalyseur			Adsorption totale		Adsorption irréversible	
	masse de catalyseur	nombre atomes Pt	Moles CO	$\frac{\text{CO}}{\text{Pt}}$	Moles CO	$\frac{\text{CO}}{\text{Pt}}$
silice-alumine + 0,6 % Pt	219,4 mg	$0,68 \cdot 10^{-5}$	$0,68 \cdot 10^{-5}$	1	$0,18 \cdot 10^{-5}$	0,266
silice-alumine désaluminée à 87 % + 0,6 % Pt	310,3 mg	$0,95 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1	$0,73 \cdot 10^{-5}$	0,77

Tableau IX : Adsorption totale de CO et volume restant adsorbé après 7 h de traitement sous vide à température ambiante

Les deux catalyseurs adsorbent donc un H ou un CO par atome de platine. Ceci est normal si tous les atomes métalliques sont en surface. Il apparaît deux types d'atomes de platine, puisqu'il y a deux forces de liaison avec l'oxyde de carbone. J. DUBIEN (17) a présenté une interprétation de ce fait dans le cas présent : certains atomes de platine seraient échangés avec des sites actifs de la silice-alumine et ne retiendraient pas irréversiblement l'oxyde de carbone, alors que les autres atomes déposés seraient à l'état métallique et retiendraient irréversiblement le CO.

Une tentative a été faite pour mettre en évidence ce phénomène par l'étude de la cinétique de désorption de l'hydrogène : sur la figure 18 est porté le volume d'hydrogène désorbé en fonction du temps ; ce volume est calculé par différence entre le volume total correspondant à $\frac{\text{H}}{\text{Pt}} = 1$ et le volume d'hydrogène repris au bout du temps t de désorption. L'expérience n'est qu'à moitié concluante : il est certain qu'une partie de l'hydrogène se désorbe, mais la partie rectiligne de la courbe pourrait correspondre à la réaction :



La concentration en oxygène nécessaire pour expliquer la courbe obtenue serait de 13 ppm, soit de l'ordre de grandeur des impuretés du gaz vecteur (O_2 au départ de l'usine : 5 ppm).

Expérimentalement, on constate cependant que cette réaction n'est prédominante, dans la disparition d'hydrogène, qu'après 3 à 5 heures de désorption ; il est donc probable que l'hydrogène se comporte de façon analogue à l'oxyde de carbone vis-à-vis du catalyseur.

III - RESULTATS RELATIFS AU NICKEL

Dans un travail préliminaire nous avons déterminé l'isobare d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel obtenu par décomposition du formiate pur à 270°C durant 16 heures (fig 19). Cette isobare montre qu'au-dessus de 160°C la vitesse d'adsorption de l'hydrogène est assez élevée pour que l'équilibre soit établi durant le temps de contact du gaz injecté sur le catalyseur. De cette étude nous pouvons déduire qu'à 180°C, les conditions permettent une comparaison de la chimisorption d'hydrogène sur divers catalyseurs ; la même expérience effectuée sur le catalyseur n° 5 (tableau X) confirme les résultats précédents.

A/ Influence de la température d'élaboration du catalyseur :

La figure 20 résume les résultats obtenus avec le nickel provenant du formiate de nickel pur et le nickel déposé sur silice-alumine (7,75 % de nickel pur sur support Ketjen). Avec le nickel massif, le volume d'hydrogène adsorbé à 180°C décroît assez rapidement quand on augmente la température de décomposition du formiate. Ceci confirme les résultats de BACHELARD (15).

Le catalyseur supporté se comporte de même : le volume adsorbé décroît quand la température d'élaboration du catalyseur s'élève ; cet effet est cependant moins marqué que pour le formiate pur. L'ordre de grandeur de la variation observée est le même que celui des variations de l'activité catalytique déshydrogénante constatée par PEYRON (14).

B/ Influence du pourcentage de nickel :

Nous avons étudié par cette méthode les catalyseurs préparés par PEYRON, dont nous rappellerons les caractéristiques. Le nickel a été dosé chimiquement par dissolution du catalyseur et titrage de la solution obtenue ; on obtient donc le nickel total déposé sur le support, quel que soit son état de liaison avec la surface ; ces résultats sont exposés dans le tableau X.

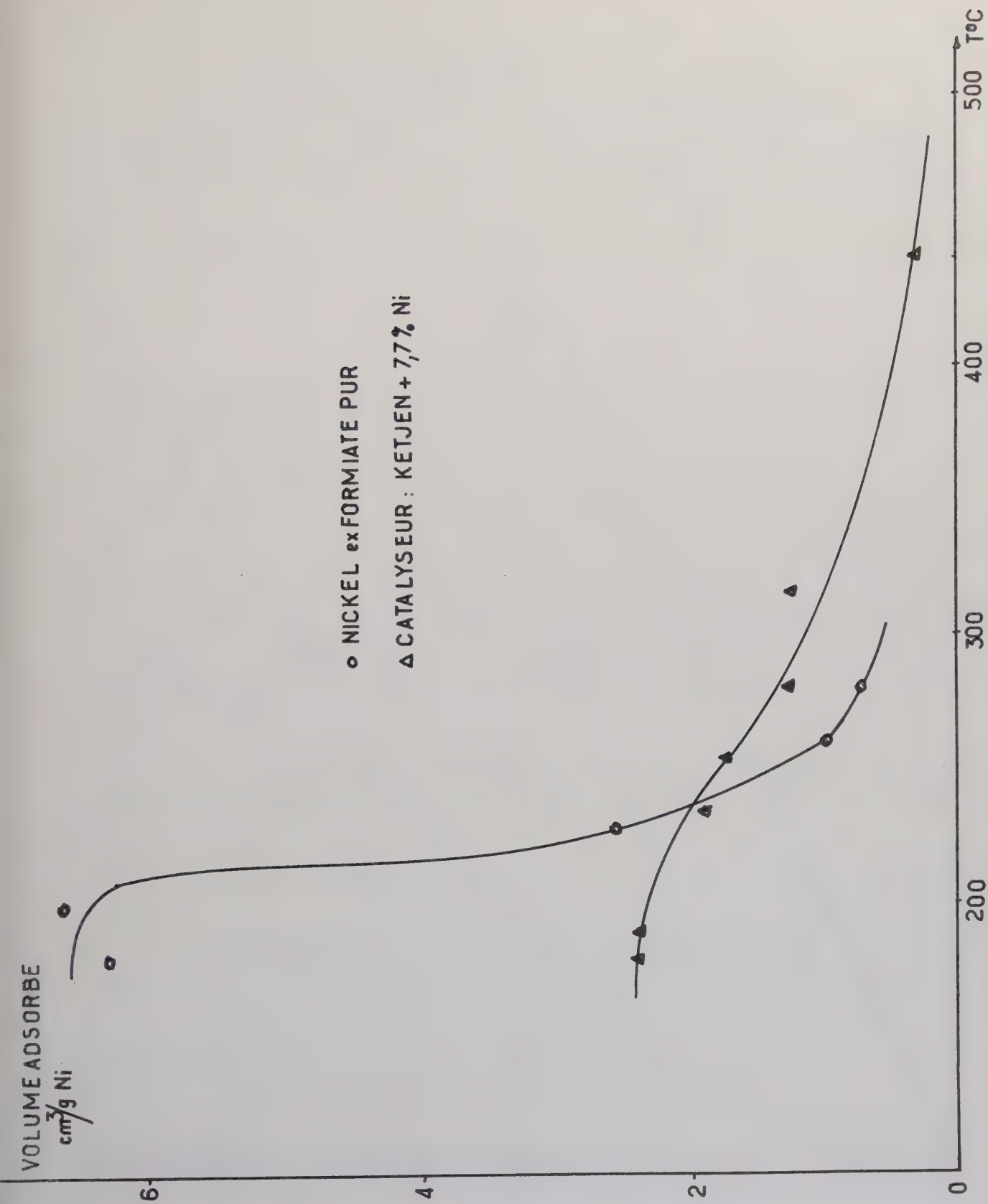


FIGURE 20 : Variation du volume d'hydrogène adsorbé à 180°C en fonction de la température de préparation du catalyseur

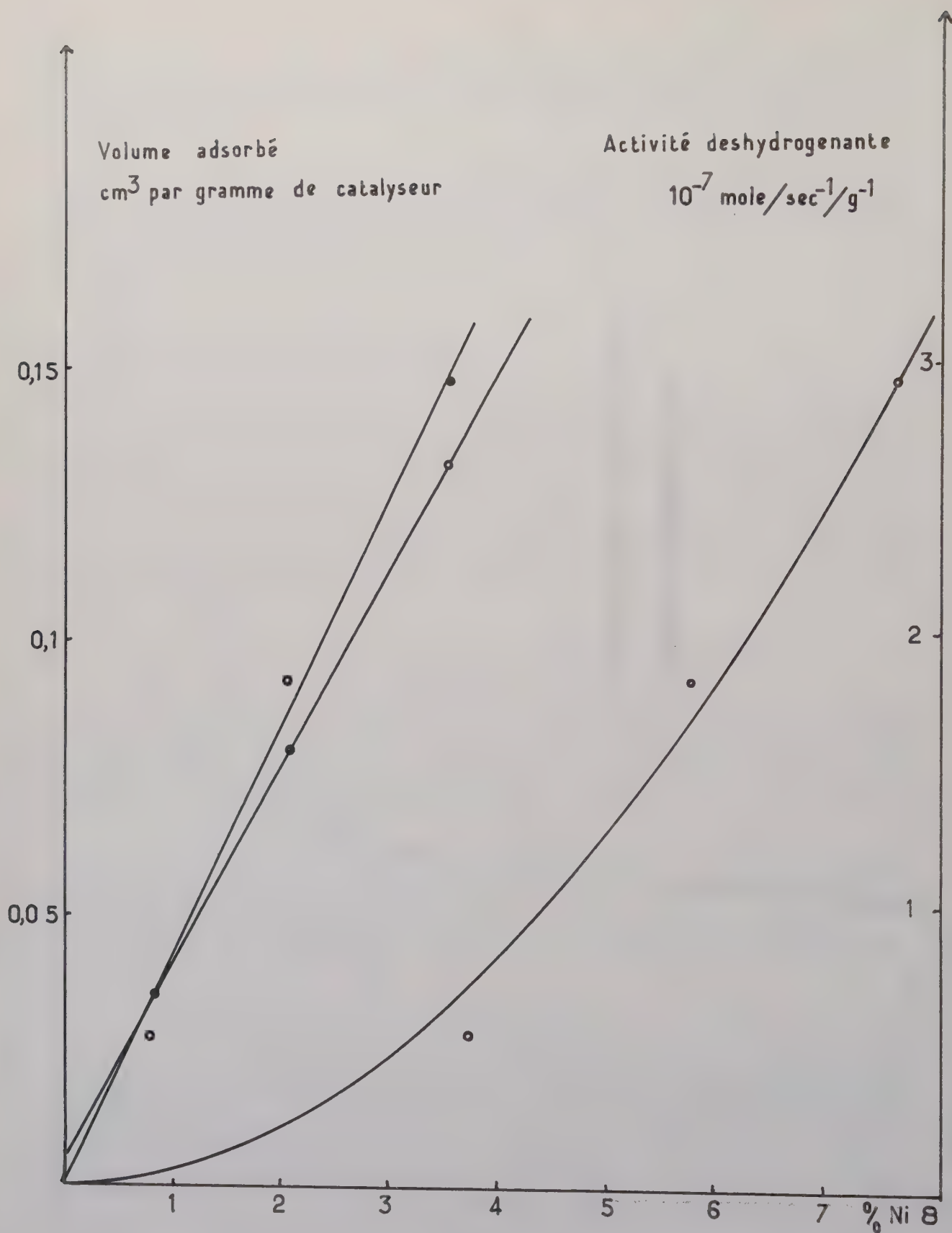


FIGURE 21

Numéro du catalyseur	% de nickel total en poids
1	2,0
2	2,5
3	3,5
4	5,8
5	7,7

Tableau X

La courbe 1 de la figure 21 traduit les volumes d'hydrogène adsorbés par les catalyseurs 3, 4 et 5. Le fait que le catalyseur n°2 n'adsorbe pas d'hydrogène dans nos conditions de travail alors qu'il contient une quantité notable de nickel nous a amené à vérifier quelle était la teneur en nickel métallique de ces catalyseurs. En effet, ces masses catalytiques sont préparées par imprégnation du support au moyen d'une solution saturée de formiate de nickel. PEYRON a observé une diminution nette de l'acidité protonique après imprégnation. Les travaux de DE MOURGUES (66) montrent que les ions H^+ du support peuvent s'échanger avec les ions NH_4^+ d'une solution d'acétate d'ammonium ; les ions Na^+ et Ca^{++} donnent le même échange. Il est logique de supposer que les ions Ni^{++} de la solution de formiate se comportent de même et qu'une partie du nickel est donc à l'état ionique sur la surface du support, le formiate adsorbé physiquement donnant seul par décomposition du nickel métallique. Les ions Ni^{++} n'adsorbent pas d'hydrogène et sont inactifs en catalyse, ainsi que le montrera l'expérience.

Les propriétés ferromagnétiques du nickel permettent un dosage du métal que nous avons réalisé sur les catalyseurs n° 1, 3, 4 et 5 (67) ; dans ces expériences le catalyseur est élaboré sous vide à 270°C.

Les résultats sont exposés dans le tableau XI ci-dessous:

Catalyseur	% Ni total	% Ni métallique
1	2,0	0,1
3	3,5	0,84
4	5,8	2,1
5	7,7	3,6

Tableau XI : Comparaison des pourcentages en nickel total et métallique

Ces données montrent clairement qu'une partie notable du nickel a perdu toute propriété ferromagnétique et est donc à l'état combiné. L'activité de ces catalyseurs, dans la réaction de déshydrogénation du propanol-2 a été étudiée par PEYRON ; la variation de cette activité en fonction du pourcentage de nickel total est une courbe analogue à la courbe n° 1, figure 21. Si l'on tient compte qu'une partie seulement du nickel est à l'état métallique on obtient la courbe n° 3 de cette même figure, la courbe n° 2 représentant le volume d'hydrogène adsorbé à 180°C. L'activité déshydrogénante est alors proportionnelle au pourcentage de nickel métallique ce qui confirme l'hypothèse précédente selon laquelle seul le nickel élémentaire est actif dans cette réaction.

C/ Estimation de la taille des cristallites de nickel :

La mesure de l'aimantation à 250°C fournit un moyen de calculer la taille des cristallites : pour des particules de diamètre inférieur à un certain diamètre critique estimé à 300 Å par KITTEL (68), NEEL (69) a montré que les grains se comportent comme des monodomains de WEISS et qu'à l'équilibre thermodynamique l'aimantation est liée au champ et à la température par la relation de LANGEVIN :

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = \coth \frac{n\mu_o H}{kT} - \frac{kT}{n\mu_o H}$$

dans laquelle :

- σ : est l'aimantation par gramme de nickel métallique à la température absolue T°K,
- σ_s : l'aimantation à saturation,
- n : le nombre d'atomes de nickel par grain,
- μ_o : le moment élémentaire de l'atome de nickel,
- k : la constante de BOLTZMANN.

La résolution graphique de ce problème est simple : elle consiste à tracer les courbes $\frac{\sigma}{\sigma_s} = f(H)$ pour différentes tailles de grains (fig 22). Chaque valeur expérimentale de $\frac{\sigma}{\sigma_s}$ reportée sur ce graphique fournit alors un diamètre de particule. Si toutes les particules ont un diamètre inférieur à 320 Å, taille limite calculée pour 523°K d'après WEIL, PRETTRE, TRAMBOUZE et collaborateurs (70), les notions de grain et de cristallite se confondent ; si un grand nombre de grains ont un diamètre supérieur à cette valeur limite, la mesure donne la taille moyenne des domaines magnétiques, qui ne coïncident alors plus avec les grains.

Le calcul de n est basé sur la remarque qu'une sphère de volume $\frac{58,7}{8,9}$ contient $6,02 \cdot 10^{23}$ atomes ; 58,7 : masse atomique du nickel, 8,9 étant sa masse spécifique ; on en déduit la relation :

$$n = 0,0477 d^3, \text{ d étant exprimé en angströms.}$$

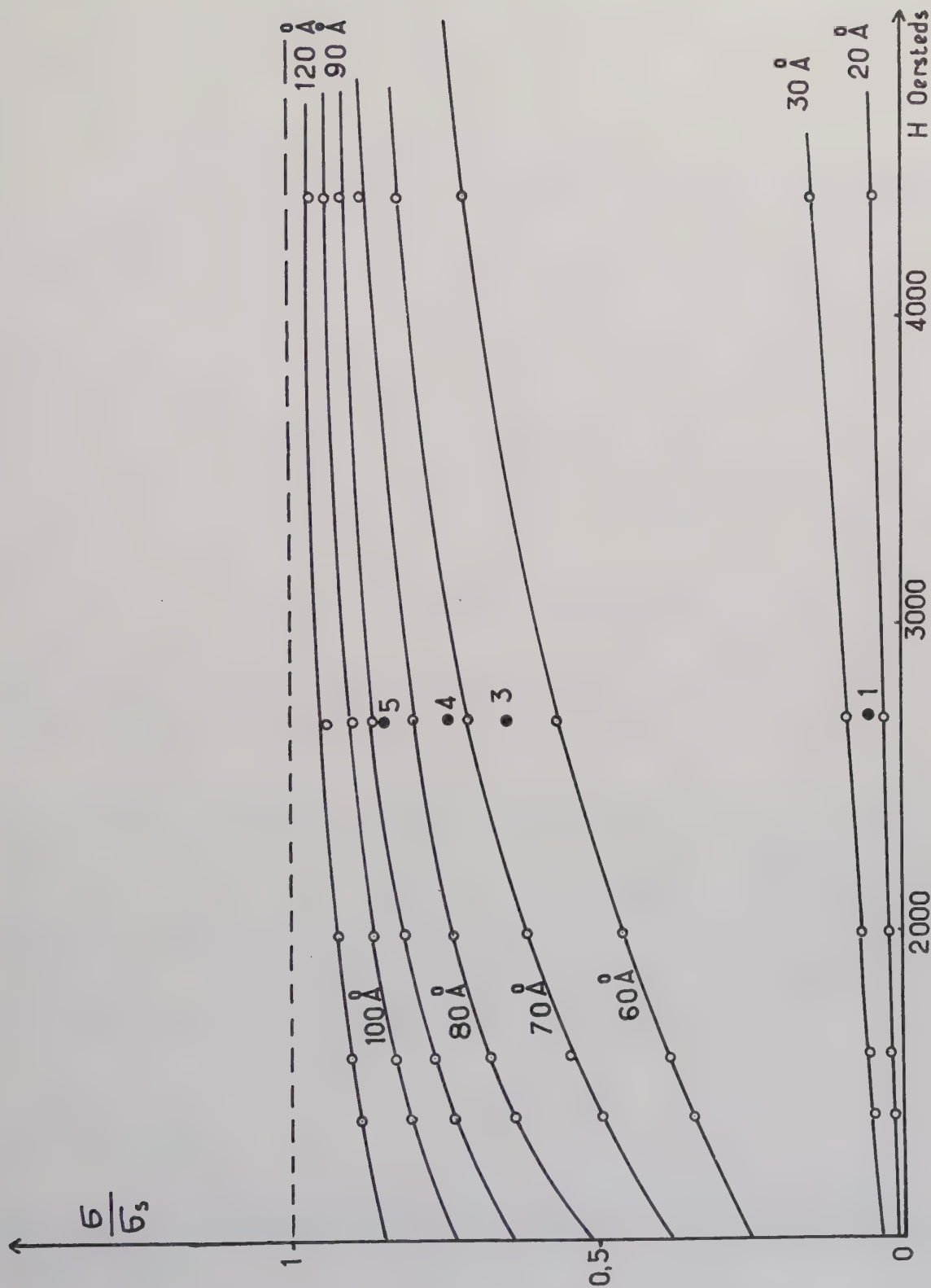


FIGURE 22 : Courbes théoriques $\frac{\sigma}{\sigma_s} = f(H)$ pour $T = 523^\circ\text{K}$.

μ_0 est calculé à partir de la valeur du moment de l'atome-gramme de nickel, $\mu = 3\,380$ cgs (71) donc $\mu_0 = \frac{3\,380 \cdot 10^{-23}}{6,02}$.

σ_s déduit des isothermes du nickel (71) est pris égal à 39,7.

Les rapports $\frac{\sigma}{\sigma_s}$ expérimentaux mesurés pour les différents catalyseurs, pour $H = 2\,700$ Oersteds et $T = 523^\circ\text{K}$ sont consignés dans le tableau XII.

Catalyseur	$\frac{\sigma}{\sigma_s}$	dÅ
1	0,053	20-30
3	0,65	60-70
4	0,748	70-80
5	0,846	80-90

Tableau XII : Diamètre des cristallites

Les courbes $\frac{\sigma}{\sigma_s} = f(H)$ se resserrent fortement pour les grands champs et nous avons utilisé la valeur $\sigma_{2\,700}$ pour avoir une meilleure précision sur le graphique.

La constatation essentielle est que pour des teneurs en nickel très faibles (0,84 %) la taille des cristallites est déjà notable ; c'est un comportement tout différent de celui du platine qui ne donne de cristallites de cette taille que pour des pourcentages de plus de 4,5 ; même le catalyseur n° 1 à 0,1 % de nickel métallique présente déjà des amas notables de métal. Ceci explique la faible accessibilité des atomes métalliques à des réactifs divers : 5 % seulement des atomes sont en surface d'après les mesures de GERMAIN (53) sur un catalyseur nickel-alumine à 9 % de nickel ; de même TAYLOR, YATES et SINFELT (54) ont trouvé une surface de nickel faible (6 à 7 m²/g) sur des catalyseurs Ni-silice-alumine.

IV - CONCLUSIONS

Ces études suggèrent des conclusions sur la nature des atomes métalliques déposés à la surface du support Ketjen et sur la dispersion du métal sur ce même support :

1/ Nature des centres métalliques :

Dans le cas du catalyseur nickel-silice-alumine, nous avons montré sans ambiguïté l'existence de deux types de sites :

a) les atomes de nickel métalliques provenant de la décomposition du formiate physiquement adsorbé ; ces atomes sont actifs dans l'adsorption d'hydrogène et la réaction de déshydrogénation.

b) les ions nickel échangés avec les centres acides lors de l'imprégnation du support. Ces ions ne montrent aucun pouvoir catalytique dans les conditions d'emploi du catalyseur.

Il est probablement possible d'étendre ce schéma aux catalyseurs platine-silice-alumine, ainsi que le suggèrent les études d'adsorption d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Les mesures d'acidité ne sont malheureusement d'aucun secours car les variations dues à la présence du platine sont de l'ordre des erreurs de mesure. Cependant si notre hypothèse est juste, un catalyseur platine-silice devrait avoir, dans des réactions d'hydrogénation, une activité supérieure à celle d'un catalyseur platine-silice-alumine de même teneur en platine.

2/ Dispersion du métal :

Le platine est dispersé sur le support Ketjen à l'état de couche monoatomique ou de cristallites très petits.

Le nickel se présente au contraire à l'état de cristallites de taille notable ($80 \text{ \AA}$) ; le fait d'augmenter le pourcentage de nickel de 0,84 à 3,6 ne fait croître la taille moyenne de ces particules que de $65 \text{ \AA}$ à $85 \text{ \AA}$ environ : ceci suggère, comme représentation du nickel métallique, une répartition en sphères, l'augmentation de la teneur en nickel accroît le nombre de sphères, leur taille restant sensiblement constante.

CONCLUSIONS-RESUME

Ce mémoire rend compte de l'application des méthodes chromatographiques à quelques problèmes d'adsorption. Deux types de systèmes ont fait l'objet de notre travail :

- a) hydrocarbures et dioxanne sur silice-alumine seule,
- b) hydrogène sur métaux (platine et nickel) déposés sur silice-alumine.

Dans le premier cas, il a été possible de mettre en évidence plusieurs types d'adsorption que nous avons essayé de caractériser.

L'adsorption physique est importante ; l'adsorbat se trouve en couche immobile à des températures voisines de la température d'ébullition et en couche mobile à quelques dizaines de degrés plus haut. Les courbes de variation de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement révèlent une surface homogène sur laquelle les hydrocarbures s'adsorbent en subissant de nettes interactions latérales.

Les paraffines s'adsorbent chimiquement sur les catalyseurs industriels de craquage en faible quantité ($0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$) et de manière réversible.

Nos expériences montrent qu'il n'y a pas de discontinuité entre les deux types d'adsorption dans le cas des paraffines (pentane et isooctane) ; le domaine de température permet seul d'attribuer à la chimisorption le phénomène observé au-dessus de la température critique ; les chaleurs d'adsorption de part et d'autre de cette température sont du même ordre : 9 kcal pour l'isooctane.

Le dioxanne se comporte différemment : les deux sortes d'adsorption sont nettement séparées ; une certaine quantité irréversiblement fixée est attribuée à la chimisorption, alors que l'adsorption physique correspond à l'adsorption réversible.

Nous avons étudié par une méthode originale l'adsorption d'hydrogène sur les catalyseurs bifonctionnels. Les résultats obtenus montrent que le platine est très dispersé sur le support Ketjen, tous les atomes étant accessibles. Les résultats

relatifs au nickel massif obtenu par décomposition du formiate révèlent un frittage rapide du métal dès que la température de cette décomposition s'élève ; ce résultat est conforme aux observations de BACHELARD (15).

Le nickel déposé sur support Ketjen subit aussi un frittage, moins marqué que celui du nickel pur.

Une étude comparative de quatre catalyseurs, préparés par PEYRON (14), de teneurs différentes en nickel déposé sur silice-alumine, nous a conduit à admettre que le nickel est en partie à l'état ionique à la surface du support ; cette hypothèse, basée sur les variations d'acidité protonique observées par PEYRON et sur les mécanismes connus d'échange des cations H^+ de surface par les ions Na^+ d'une solution, est confirmée par un dosage magnétique du nickel métallique : la moitié au moins du nickel est à l'état combiné à la surface du support. Compte tenu de ce fait, une proportionnalité rigoureuse est observée entre l'activité déshydrogénante et la teneur en nickel métallique d'une masse de contact nickel-silice-alumine.

L'estimation de la taille des cristallites montre que ces particules ont un diamètre moyen compris entre 60 et 90 Å quand la teneur en nickel passe de 0,84 à 3,6 % ; la taille de ces cristallites est donc déjà notable pour de faibles quantités de nickel. Ce comportement original du nickel explique la grande difficulté d'avoir des surfaces métalliques importantes par dépôt sur un support.

Nous avons pu interpréter le chromatogramme obtenu par la méthode d'injection continue en termes de cinétique de désorption de la substance préalablement adsorbée. L'influence des divers paramètres expérimentaux a été étudiée. Les résultats montrent que le seul facteur extérieur est le débit de gaz vecteur, et qu'avec un débit supérieur à $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$ la vitesse mesurée est celle de la désorption. L'énergie d'activation E_a calculée est de l'ordre de grandeur de la chaleur d'adsorption, ainsi qu'il est prévisible pour une adsorption physique (56).

Un régime de diffusion est mis en évidence à basse pression par la diminution de l'énergie d'activation qui prend la valeur $\frac{E_a}{2}$ conformément à la théorie de WHEELER (25).

Pour terminer, nous soulignerons l'intérêt des méthodes dynamiques qui, malgré leurs limitations, présentent le grand avantage de la simplicité ; un aspect non négligeable est celui du prix, bien inférieur à celui d'un appareillage statique équivalent. Le seul obstacle important au développement de ces techniques réside dans la nécessité de purifier le gaz vecteur pour obtenir des conditions analogues au vide classique ; ce problème est soluble pour les gaz usuels tels que l'hydrogène et l'hélium, ce qui suffit à ouvrir de belles perspectives de travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - WILSON J.N. : J.A.C.S. 1940, 62, 1 583.
- 2 - de VAULT D. : J.A.C.S. 1943, 65, 532.
- 3 - GLUCKAUF E. : J. Chem. Soc. 1949, 3 208 et 1947 - 1 302.
- 4 - WICKE : Angewandte Chemie 1947, 19 B, 15.
- 5 - GREGG S.J. et STOCK R. : Gas chromatography Amsterdam 1958, p 90.
- 6 - ROGINSKII R. et Coll. : Doklad Akad Nauk 1960, 133, n° 4, 878.
- 7 - EBERLY P.E. : J. Phys. Chem. 1961, 65, 1 262.
- 8 - SCHAY G., FEJES P. et NAGY F. : Acta. Chim. Hung 1959, 20, 451.
- 9 - CREMER E. : Monatsch : 92, 112, 1961.
- 10 - PITKETHLY R.C. et GOBLE A.G. : Actes du II Congrès, 1960, 1851.
- 11 - KEULEMANS et HUBER J.F.K. : Gas chromatography Hambourg 1962, 255.
- 12 - HABGOOD H.W. et HANLAN J.F. : Can. J. Chem. 1959, 37, 843.
- 13 - GREENE S.A. et PUST H. : J. Phys. Chem. 1958, 62, 55.
- 14 - PEYRON F. : Thèse LYON 1965.
- 15 - BACHELARD R. : Thèse LYON 1959.
- 16 - FAUCHER M. : Thèse LYON 1964.
- 17 - DUBIEN J. : Thèse LYON 1966.
- 18 - GENIN : Thèse LYON 1964.
- 19 - HUGUENY C. : Thèse LYON 1965.
- 20 - SILVENT J. : Thèse LYON 1959.
- 21 - BATES L.F. : Modern Magnetism p. 286 Cambridge University Press.

- 22 - WEISS P. : P. Phys. (4) 9, 373-93.
- 23 - EBERLY P.E. : J. Applied. Chem. 1964, 14, 330-37.
- 24 - PURNELL H. : Gas Chromatography p. 430, J. WILEY ed. (1962)
- 25 - WHEELER A. : Adv. in Catalysis 3, 250-326.
- 26 - EMMETT P.H. et ZABOR R.C. : J.A.C.S. 73, 5 639, 1951.
- 27 - EBERLY P.E. : J. Phys. Chem. 65, 68, 1961.
- 28 - MOSELY R.B. et ARCHIBALD R.C. : J. of Catalysis 2 n° 2, 131, 1963.
- 29 - HARKINS W. : The Physical Chemistry of Surface Films RHEINHOLD ed. 1952.
- 30 - DE BOER J.H. : The Dynamical Character of Adsorption, Oxford Clarendon Press (1953).
- 31 - YOUNG et CROWELL : Physical adsorption, Butterworth ed. LONDON 1962.
- 32 - ROSS et OLIVIER : Physical Adsorption Interscience Publish New-York 1964.
- 33 - CHICHE : J. Chim. Physique 1962, 394.
- 34 - KISSELEV A.V. : Russian Journ. Phys. Chem. 1961, 35, 2, III.
- 35 - DE BOER J.H. et KRUYER S. : Proc. Acad. Sci. Amster. 1952, 55 B, 451.
- 36 - KEMBALL C. et RIDEAL E. : Proc. Roy. Soc. A 187, 53, 1946.
- 37 - ROUQUEROL F., ROUQUEROL J. et IMELIK B. : Bull. Soc. Chim. France 1964, 3, 635.
- 38 - CORRIN : J.A.C.S. 73, 4 061, 1951.
- 39 - SAPET J.C. : Thèse LYON 1962.
- 40 - Handbook of Chemistry and Physics 1963.
- 41 - TAMAMUSHI B. : Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 120, 1933.
- 42 - MILLS G.A., BOEDEKER E.R., OBLAD A.G. : J.A.C.S. 72, 1 554, 1950.
- 43 - TOMPKINS F.C. : Trans. Far. Soc. 1950, 46, 569.
- 44 - EVERETT D.H. : Proc. Far. Soc. Février 1957, p. 38.
- 45 - CHARCOSSET H., BARTHOMEUF D., TRAMBOUZE Y. : à paraître.
- 46 - SPENADEL et BOUDART : J. Phys. Chem. n° 2, 64, 203, 1960.
- 47 - GRUBER H.L. : J. Phys. Chem. 66, 48, 1962.
- 48 - ADLER S.F., KEAVNEY J.K. : J. Phys. Chem., 64, 208, 1962.

- 49 - LARSON, MAC IVER, TOBIN et FLINN : Ind. Eng. Chem. vol I, n° 4, 300, 1962.
- 50 - MILLS, WELLER, CORNELIUS : Actes du II Congrès 1960, t II, 2 221.
- 51 - ADAMS, BENSI, CURTIS, MEISENHEIMER : J. of Catalysis I, 336, 1962.
- 52 - KUBOKAWA, TAKASHIMA, TAYAMA : J. Phys. Chem. 68 n° 5, 1 244, 1964.
- 53 - GERMAIN J.E., OSTYN et BEAUFILS : J. de Chimie Phys. 1964, 686.
- 54 - TAYLOR W.F., YATES D. et SINFELT : J. Phys. Chem. 68, 2 962, 1964.
- 55 - BEECK O. : Adv. in Catalysis 2, 174, 1954.
- 56 - TRAPNELL et HAYWARD : Chemisorption Butterworths ed. London 1964.
- 57 - SHUIT C.G.A. et DE BOER J.H. : Nature 168, p. 1 940, 1951.
et Rec. Trav. Chim. Pays-Bas : 72, 910, 1953.
- 58 - BENTON et WHITE : J.A.C.S. 52, 2 385, 1930.
- 59 - TAYLOR H.S. : Trans. Far. Soc. 28, 137, 1932.
- 60 - GUNDRY P.M. et TOMPKINS F.C. : Trans. Far. Soc. 52, 1 609, 1956.
- 61 - BEUTHER et LARSON : Ind. Eng. Chem. 4, n° 2, 177, 1965.
- 62 - BARTHOMEUF D. : Thèse Lyon 1963.
- 63 - DONNELLY et HINSHELWOOD : J. Chem. Soc. 132, 1 717, 1929.
- 64 - BORESKOV G., SLINKO M.G., KHARKOVSKAYA E.N. : Comptes rendus Acad. Sci. URSS, 30, 12, 2 787, 1956.
- 65 - BENSON et BOUDART : J. Catalysis 4, 704-710, 1965.
- 66 - DE MOURGUES L. : Thèse LYON 1957.
- 67 - TURLIER, FIGUERAS, DE MOURGUES et TRAMBOUZE : à paraître.
- 68 - KITTEL : Phys. Rev. 1946, 70, 965.
- 69 - NEEL L. : Ann. Geophys., 5, 99, 1949.
- 70 - WEIL L., COING-BOYAT J., PRETTRE M., TRAMBOUZE Y., SASSOULAS R. :
J. Chim. Phys. 62, n° 5, 552, Mai 1965.
- 71 - WEISS et FOEX : Le Magnétisme, A. Colin Ed.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

MAGNETOCATALYSE

Vu :
Les Membres du Jury
MM. M. PRETTRE
G. PANNETIER
C. EYRAUD
Y. TRAMBOUZE
L. de MOURGUES

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences
J. BRACONNIER

Vu et accordé
le permis d'imprimer :
Lyon, le 18 mars 1966
Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université,
P. LOUIS

